

Università degli Studi di Pisa
Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Chimica



Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica

Sviluppo di sistemi sperimentali per lo studio dei processi di
trattamento termico di combustibili secondari

Il candidato:

Brandi Luca

I relatori:

Prof. Ing. L. Tognotti

Prof. Ing. R. Tartarelli

Anno Accademico 2003-2004

Sviluppo di sistemi sperimentali per lo studio dei processi di trattamento termico di combustibili secondari

INTRODUZIONE	Pag. 1
Cap. 1: I combustibili secondari: quadro generale	Pag. 3
1.1: Introduzione	Pag. 3
1.2: I combustibili secondari come fonte di energia	Pag. 5
1.2.1: Carboni di bassa qualità: i combustibili fossili più abbondanti	Pag. 5
1.2.2: RDF: lo smaltimento dei rifiuti con recupero energetico	Pag. 6
1.2.3: Biomasse: le biomasse come fonte di energia rinnovabile e CO ₂ neutrale	Pag. 7
1.3: Trattamenti termici sui combustibili secondari: principi, processi attualmente impiegati, difficoltà e soluzioni tecniche in relazione al tipo di combustibile impiegato	Pag. 10
1.3.1: Combustione diretta e co-combustione	Pag. 10
1.3.1.1: Combustione diretta	Pag. 10
1.3.1.2: Co-combustione	Pag. 21
1.3.2: Pirolisi e gasificazione	Pag. 25
1.3.2.1: Pirolisi	Pag. 25
1.3.2.2: Gasificazione	Pag. 31
Cap. 2: Reattori per lo studio dei trattamenti termici sui combustibili secondari	Pag. 36
2.1: Introduzione	Pag. 36
2.2: Caratteristiche dei reattori sperimentali per lo studio dei trattamenti termici dei combustibili secondari	Pag. 38
2.3: Descrizione dell'apparecchiatura modellata	Pag. 44
2.3.1: I drop tube reactors	Pag. 44
2.3.2: Il DTR dell'ENEL	Pag. 46
2.3.2.1: Valutazione sperimentale del profilo termico del gas	Pag. 49
2.3.2.2: Messa a punto della portata di gas di trasporto	Pag. 51
Cap. 3: Sviluppo del modello	Pag. 52
3.1: Introduzione	Pag. 52
3.1.1: Opportunità dell'approccio modellistico nell'indagine teorica dei fenomeni fisici	Pag. 52
3.1.2: Applicazioni tecniche dei modelli	Pag. 53
3.2: Origini del modello	Pag. 53
3.2.1: Ipotesi del modello originale	Pag. 54
3.2.2: Equazioni del modello originale	Pag. 55

3.3: Modifiche al modello originale	Pag. 57
3.3.1: Modifiche all'impianto formale del modello	Pag. 59
3.3.2: Modifiche alla struttura del modello	Pag. 61
3.3.2.1: Modifiche nello schema fenomenologico	Pag. 61
3.3.2.2: Modifiche nelle equazioni del modello	Pag. 62
3.3.3: Valutazione del profilo termico del gas	Pag. 63
3.3.4: Possibilità di impiegare cinetiche di reazione più complesse	Pag. 65
3.3.5: Introduzione del profilo di temperatura e di concentrazione di O ₂ interno alla particella	Pag. 68
3.3.6: Introduzione di parametri "modellistici"	Pag. 78
3.4: Ipotesi ed equazioni del modello attuale	Pag. 79
3.4.1: Termo-fluidodinamica del gas	Pag. 79
3.4.2: Bilancio di massa sugli strati della particella	Pag. 83
3.4.3: Bilancio termico sugli strati della particella	Pag. 92
3.4.4: Bilancio di quantità di moto sulla particella	Pag. 93
3.4.5: Considerazioni sulla discretizzazione spaziale e temporale impiegata	Pag. 94
3.4.6: Descrizione dei parametri del modello	Pag. 97
Cap. 4: Risultati del modello	Pag. 100
4.1: Effetto dei parametri "modellistici"	Pag. 100
4.1.1: Convergenza del modello al variare di nst e zspan	Pag. 100
4.1.2: Effetto degli altri parametri "modellistici"	Pag. 105
4.2: Effetto delle condizioni operative	Pag. 111
4.2.1: Effetto della temperatura nominale delle resistenze e della concentrazione iniziale di O ₂	Pag. 112
4.2.2: Effetto del diametro nominale iniziale delle particelle	Pag. 117
4.2.3: Effetto delle altre condizioni operative	Pag. 121
4.3: Effetto dei parametri geometrici del reattore	Pag. 123
4.4: Effetto dei parametri chimico-fisici del fuel: confronto dei risultati ottenuti con un carbone e con una biomassa	Pag. 128
4.5: Conclusioni e sviluppi futuri	Pag. 131
Appendice 1: Codice sorgente Matlab del modello	Pag. 133
Appendice.2: Risultati del modello puntiforme	Pag. 146

Introduzione

In questa tesi presentiamo un lavoro di modellazione numerica dei fenomeni fisici che intervengono nel corso dei trattamenti termici di materiali combustibili solidi.

I materiali cui abbiamo fatto particolare riferimento appartengono alla classe dei combustibili secondari. Sono detti così tutti quei materiali con un intrinseco contenuto di energia chimica, potenzialmente convertibile in forme di energia più utili (elettrica, meccanica...), ma che non sono tradizionalmente impiegati come fonte di energia.

L'interesse per i combustibili secondari è cresciuto negli ultimi tempi parallelamente all'esigenza di reperire delle fonti energetiche alternative ai combustibili fossili.

Tale esigenza è motivata sia dalla considerazione del progressivo esaurimento nel medio periodo di queste risorse; sia dalla volontà di assicurare la crescita sostenibile, anche sul piano ambientale, dei consumi di energia, tanto delle società industrializzate quanto dei paesi in via di sviluppo.

Abbiamo dato particolare rilievo a tre classi di combustibili secondari:

- carboni di bassa qualità: i quali sono i combustibili fossili di cui esistono le maggiori riserve sul pianeta, sia per quanto attiene alle risorse note che in base alle stime
- RDF (refuse derived fuels): lo sfruttamento energetico dei quali è sinergico con la termovalorizzazione, l'unica tecnica di smaltimento finora nota che garantisce un buon livello di sostenibilità ambientale
- biomasse: qualunque tipo di materiale con un intrinseco contenuto di energia che non abbia origine fossile e che non sia derivato da materie prime fossili. In quanto tali le biomasse sono fonti energetiche rinnovabili e CO₂ neutrali. Inoltre, si stima che le risorse tuttora potenzialmente sfruttabili di biomasse (residui agricoli e forestali ecc...) basterebbero per soddisfare ben più dell'attuale fabbisogno energetico mondiale, soppiantando definitivamente i combustibili fossili.

L'impegno dei combustibili secondari per la produzione industriale di energia presenta, allo stato attuale, un insieme di problemi di ordine politico e tecnologico.

Abbiamo passato in rassegna i processi di trattamento termico analizzandoli nei principi e nelle tecniche. Alcuni di questi processi sono finalizzati direttamente alla produzione di energia; altri sono rivolti alla trasformazione dello stato fisico dei combustibili al fine di ottenere dei prodotti con caratteristiche combustibili migliori o chemicals.

Abbiamo evidenziato i problemi legati all'impiego dei combustibili secondari in sostituzione dei combustibili tradizionali nelle applicazioni industriali di produzione dell'energia e il vantaggio che si può avere, piuttosto, con la tecnica della co-combustione.

Tuttavia, affinché lo sfruttamento a fini energetici dei combustibili secondari possa conoscere un rapido e diffuso sviluppo, occorre che nei processi di conversione possa essere impiegata, con poche o nessuna modifica, la tecnologia sviluppata per i combustibili tradizionali e attualmente disponibile.

In questo senso la ricerca assume un ruolo di importanza fondamentale: solo acquisendo una conoscenza più approfondita dei fenomeni che intervengono in un determinato processo e delle caratteristiche dei combustibili secondari che determinano le peculiarità nel loro comportamento, si può sperare di risolvere i problemi che si manifestano nella conversione energetica dei combustibili secondari con una tecnologia tradizionale.

Dal punto di vista sperimentale si tratta di mettere a punto degli apparati in grado di simulare le condizioni termofluidodinamiche realmente presenti nelle apparecchiature di interesse industriale; dal punto di vista teorico si tratta, invece, di elaborare dei modelli comprensivi dei fenomeni che intervengono nei processi di conversione energetica che consentano di prevedere le performance dei processi stessi.

Abbiamo fatto una rapida rivista delle apparecchiature sperimentali impiegate nello studio dei trattamenti termici sui combustibili solidi. Fra queste la nostra attenzione si è concentrata sui Drop Tube Reactors (DTR).

I DTR sono reattori a letto trascinato molto utilizzati a livello di laboratorio perchè consentono di realizzare delle velocità di riscaldamento relativamente elevate con tempi di permanenza all'interno dell'apparecchiatura relativamente bassi, rimanendo nella sostanza delle apparecchiature molto semplici sia dal punto di vista costruttivo che dal punto di vista operativo.

I DTR sono adatti ad analizzare le fasi iniziali di un riscaldamento molto veloce delle particelle di combustibile, analogo a quello che si riscontra nelle apparecchiature di interesse industriale. Anche il modello di flusso delle particelle, sospese nel gas di trasporto, sebbene non sia caratterizzato dallo stesso livello di turbolenza che si riscontra nelle apparecchiature di interesse pratico, è sicuramente più realistico del modello di flusso che si realizza in altre apparecchiature impiegate per lo studio dei processi termici.

Infine, la scelta di concentrarci sullo studio dei DTR è seguita al fatto che, in un precedente lavoro di tesi, l'Università di Pisa, in collaborazione con il centro ENEL Produzione e Ricerca di Pisa, aveva già maturato una certa esperienza sperimentale su un DTR e intrapreso un tentativo di modellazione.

Scopo di questa tesi è quello di:

- Realizzare un modello, possibilmente semplice ma comprensivo di tutti i fenomeni, di un qualsiasi trattamento termico, realizzato in un DTR, su un qualsiasi materiale combustibile solido polverizzato.
- Implementare una codifica numerica di tale modello e testarlo per vedere se è in grado di effettuare delle previsioni attendibili sulle performance del processo.
- Impiegare i risultati del modello per definire le specifiche di progetto di un reattore a letto trascinato analogo a quello analizzato.
- Acquisire uno strumento utile per l'interpretazione dei dati sperimentali che verranno dalla successiva campagna di sperimentazione

In particolare, ci interessa sapere se è possibile utilizzare i dati cinetici, ottenuti semplicemente con la TGA dei campioni, per predire le performance di un trattamento termico realizzato con velocità di riscaldamento molto superiori e con un modello di flusso più realistico in un DTR. In tal caso, i DTR si candiderebbero ad essere l'ideale complemento delle TGA per lo studio dei trattamenti termici in un piccolo laboratorio.

Capitolo 1

I combustibili secondari: quadro generale

1.1: Introduzione

Da circa 150 anni la principale fonte di energia del genere umano è rappresentata dall'energia chimica immagazzinata nei combustibili fossili (carbone, petrolio e gas naturale).

Tuttavia le riserve di combustibili fossili sono necessariamente finite e soggette ad esaurimento. Per la costituzione delle attuali riserve sono stati necessari milioni di anni e, malgrado si scoprano sempre nuovi giacimenti e diventi economico lo sfruttamento di risorse prima economicamente inaccessibili, si prevede che, al ritmo dell'attuale intenso sfruttamento, le riserve principali cominceranno ad esaurirsi a partire dalla meta del 21° secolo.

Questa eventualità, assieme alla considerazione degli effetti dannosi che l'impiego di combustibili fossili produce sull'ambiente, stanno spingendo, negli ultimi anni, alla ricerca di fonti energetiche alternative, quanto più possibile rinnovabili e pulite.

Una rivista delle altre fonti energetiche rinnovabili attualmente disponibili e conosciute (eolica, solare, idrica, geotermica e mareomotrice) ci porta a concludere che tutte hanno dei lati negativi che le rendono spesso inadatte a costituire una reale alternativa.

Attualmente gli impianti eolici e solari non possono competere con gli impianti termoelettrici sul piano della potenza specifica: vale a dire che per avere lo stesso output di energia occorre costruire impianti molto più grandi, improponibili sia per il costo di investimento che per lo stesso impatto ambientale (a causa delle enormi estensioni di suolo occupato). Gli impianti geotermici e mareomotori sono limitati dalla disponibilità della risorsa, in quanto sono poche le zone della terra in cui si ha la presenza di fenomeni geotermici o di maree di sufficiente ampiezza da servire per la produzione di energia. L'unica fonte di energia rinnovabile che ha fino adesso dimostrato di poter competere con gli impianti termoelettrici sul piano della potenza specifica è l'energia idroelettrica; ma anche per questa la risorsa è limitata e l'impatto ambientale non è trascurabile a causa della perturbazione del regime idrico e dell'habitat dei fiumi.

Per questo motivo, negli ultimi anni, l'interesse si sta rivolgendo verso la ricerca di altre fonti di energia chimica di natura non fossile ovvero verso lo sfruttamento delle considerevoli risorse di combustibili fossili di bassa qualità, finora giudicati inadatti all'impiego in impianti di potenza.

Tutti questi materiali combustibili caratterizzati dalla ampia disponibilità, dalla necessità di essere smaltiti perché residui di una qualche attività umana, capaci in certo qual modo di "rinnovarsi" e che non sono tradizionalmente impiegati nella produzione industriale di energia, sono conosciuti col nome di "combustibili secondari".

1.2: I combustibili secondari come fonte di energia

Abbiamo detto che qualsiasi materiale combustibile che non è tradizionalmente impiegato per la produzione industriale di energia può, in linea di principio, essere classificato come combustibile secondario. Noi concentreremo la nostra attenzione su tre classi di combustibili secondari particolarmente importanti, per ragioni diverse:

- **carboni di bassa qualità**
- **RDF**
- **biomasse**

1.2.1: Carboni di bassa qualità: i combustibili fossili più abbondanti

Il carbone è il combustibile fossile di cui si conoscono le riserve più abbondanti sul pianeta. Il dettaglio delle riserve di combustibili fossili negli Stati Uniti in Q (10^{18} BTU) (dal Perry VI ed.) è riportato nella seguente tabella:

Combustibile	riserve conosciute	riserve stimate economicamente sfruttabili	riserve stimate di interesse economico marginale
carbone	4.8	3	25
petrolio	0.26	2.7	14
gas naturale	0.3	2.1	4.5

Tab. 1.2.1: Stima delle risorse di combustibili fossili degli USA in Q (1985)

Come si vede il carbone è il combustibile disponibile nelle maggiori quantità, sia per quanto riguarda le riserve conosciute che per le riserve stimate. La stessa situazione si ha anche in altre zone del mondo.

In particolare è significativo il dato delle riserve di “interesse economico marginale” (molte delle quali possono essere classificate come potenziali combustibili secondari): se si considera che la quantità di energia consumata nel mondo nel 1985 è stata pari a circa 0.294 Q e che dal 1950 ad oggi il consumo di energia è andato approssimativamente raddoppiando ogni 8-9 anni, le intere riserve di combustibili fossili degli USA potrebbero provvedere al fabbisogno energetico mondiale fino circa al 2035, ma le sole riserve “marginali” di carbone potrebbero sostenere il consumo attuale fino al 2016.

E' evidente che, in uno scenario di possibile futura ristrettezza delle risorse energetiche a livello mondiale, non è possibile liquidare come “marginali” delle risorse potenzialmente tanto abbondanti.

1.2.2: RDF: lo smaltimento dei rifiuti con recupero energetico

Gli RDF (refuse derived fuels) sono i combustibili derivanti dai rifiuti urbani e industriali.

La combustione dei rifiuti con recupero energetico non rappresenta solo una risorsa ma è diventata negli ultimi tempi una necessità, sancita in molti paesi industrializzati anche da un'apposita legislazione.

Lo smaltimento dei rifiuti tal quali, infatti, sebbene sia ancora ampiamente praticato nel nostro paese, non è sostenibile a lungo termine per l'enorme quantità di rifiuti prodotti (23.2 milioni di tonnellate in Italia nel 1986) e sempre in costante aumento. Il conferimento dei rifiuti direttamente in discarica è il metodo di smaltimento meno opportuno e meno conveniente per vari motivi:

- Difficilmente una discarica può essere dimensionata adeguatamente al suo bacino di utenza e in modo da garantire una vita utile superiore ai dieci anni.
- Vi sono delle grandi difficoltà a realizzare discariche successive nella stessa zona.
- L'impiego di discariche fuori zona non è competitivo dal punto di vista economico con altri sistemi di smaltimento.

- L'impatto ambientale delle discariche è molto significativo in quanto, a causa della decomposizione del materiale organico e delle infiltrazioni di acqua meteorica, il letto di rifiuti produce, non solo durante l'esercizio ma anche molto tempo dopo che la discarica è stata chiusa (fino a 30 anni), due correnti fluide altamente inquinanti: il percolato (liquido), pericoloso soprattutto per l'elevato COD e il contenuto in metalli pesanti, e il biogas, ricco di sostanze corrosive e maleodoranti.

Per questo motivo l'attuale legislazione italiana regola la "gestione dei rifiuti" attraverso le seguenti linee guida (in ordine decrescente di priorità):

- Prevenzione e riduzione della produzione dei rifiuti.
- Reimpiego dei prodotti e riciclaggio delle materie prime con cui sono realizzati i prodotti di rifiuto.
- Smaltimento dei rifiuti con recupero energetico.
- Smaltimento dei rifiuti senza recupero energetico.

Lo smaltimento dei rifiuti nei termovalorizzatori o il loro impiego come combustibili secondari anche in impianti di altro genere, invece, consente non solo il recupero del contenuto energetico dei rifiuti ma anche l'inertizzazione del rifiuto e la riduzione del volume fino a un 15% del volume originale.

1.2.3: Biomasse: le biomasse come fonte di energia rinnovabile e CO₂ neutrale

La sola altra riserva naturale di energia chimica sufficientemente vasta per sostituire i combustibili fossili è quella delle biomasse.

Biomasse in senso stretto sono la vegetazione marina e terrestre e i residui derivanti dall'agricoltura e dallo sfruttamento dei terreni forestali. Tuttavia si definisce biomassa ogni materiale organico di origine non fossile avente un intrinseco contenuto di energia.

In questo senso anche i rifiuti biosolidi (come i fanghi degli impianti di depurazione), la frazione combustibile degli RSU non derivante dalla trasformazione di materie prime fossili (plastiche escluse) e persino certi tipi di rifiuti industriali (come il fango di cartiera) possono essere classificati come biomasse.

Diversamente dai combustibili fossili la biomassa è una risorsa rinnovabile nel senso che richiede un breve periodo di tempo per rigenerare ciò che è stato consumato.

In particolare, i recenti indirizzi in materia di politica energetica, coi quali si tende a ridurre le emissioni di CO₂, potrebbero dare nuovo impulso all'idea di un impiego più sistematico delle biomasse nella produzione industriale di energia.

Uno scenario a breve termine dell'Oxford Institute for Energy Studies tratteggia gli effetti del Protocollo di Kyoto sui combustibili fossili; tale protocollo vincola le nazioni industrializzate e dell'ex blocco sovietico a portare entro il 2008-12 le emissioni di gas serra al 5% sotto i livelli del 1990. Lo studio *Fossil Fuel in a Changing Climate* parte dal presupposto che i paesi realizzino i loro obiettivi soprattutto grazie a provvedimenti interni, come carbon-tax, accordi volontari dei gruppi industriali e politiche di miglioramento dell'efficienza energetica. In una proiezione che vede i settori dell'economia muoversi senza grandi variazioni, si avrebbe entro il 2010 una riduzione del 4% del consumo di carbone, del 4% di gas naturale e del 3% di petrolio. Il consumo di combustibili fossili subisce riduzioni ancora più drastiche in sei scenari di lungo periodo presentati dal World Energy Council (WEC) nel libro *Global Energy Perspectives*. In due degli scenari si prevede che le quote di energia ottenute da gas naturale, petrolio e carbone arrivino nel 2100 rispettivamente all'11.6 e al 3% del totale.

Le biomasse costituiscono una valida alternativa ai combustibili fossili anche in questo senso, perché si inseriscono in un quadro di produzione dell'energia "sostenibile" dal punto di vista delle emissioni di CO₂.

In natura la CO₂ assorbita durante la fotosintesi è bilanciata da quella rilasciata dalla decomposizione del materiale organico. A distruggere questo equilibrio sono i flussi antropogenici. La combustione di combustibili fossili rilascia in atmosfera circa 5.5-6 GtC/yr sotto forma di CO₂ ed è stato stimato che la deforestazione contribuisce per circa 2-2.8 GtC/yr. Circa la metà della quantità apportata dall'uomo viene accumulata nell'atmosfera contribuendo all'aumento dell'effetto serra. Questo accumulo ha causato l'aumento del contenuto di carbonio di 160 GtC rispetto all'era pre-industriale, equivalente a circa 30 mesi di fotosintesi.

Poiché l'immagazzinamento dell'energia chimica nelle biomasse avviene attraverso la reazione di fotosintesi, che sfrutta l'energia solare per promuovere la formazione di materiale organico a partire da reagenti inorganici (H₂O e CO₂), si ha che il processo di combustione delle biomasse rilascia in atmosfera una quantità di CO₂ equivalente a quella assorbita durante la fotosintesi.

Si può pensare, dunque, ad impianti nei quali la biomassa utilizzata per la conversione a fini energetici è sostituita dalla crescita di nuova biomassa: questo genere di impianti avrebbe un impatto assolutamente neutro rispetto all'emissione di CO₂, anche nel breve periodo.

Naturalmente, perché questo sia possibile, occorre che l'utilizzo di biomasse per recupero energetico sia portato avanti mediante un'adeguata programmazione sia a livello tecnico che legislativo. Occorre, infatti, che sia garantito un adeguato ricambio della biomassa, evitando possibili conflitti legati all'impiego dei terreni e problemi di deforestazione o desertificazione legati ad un uso sproporzionato della risorsa.

Poiché il trasporto e lo stoccaggio delle biomasse risulta molto costoso a causa dei bassi valori di densità, occorre che gli impianti destinati alla conversione industriale delle biomasse a fini energetici siano posti in prossimità di zone con elevate disponibilità di biomasse o, meglio, che agli impianti siano asservite delle estensioni di terreno dedicate specificatamente alla coltivazione di biomasse da convertire e sufficientemente estese per garantirne l'approvvigionamento (le cosiddette "Energy Farms").

In molti studi riguardanti l'impiego delle biomasse a fini energetici è stato evidenziato il sostanziale contributo allo sviluppo delle Energy Farms che potrebbe venire dall'impiego dell'ingegneria genetica. In questo modo si potrebbero "selezionare" speci vegetali capaci di crescere rapidamente in climi e in terreni inadatti alle altre coltivazioni e con caratteristiche appropriate ai fini della conversione energetica.

Occorre che lo studio e l'impiego di queste tecnologie (nuove e potenzialmente pericolose per l'ambiente) sia portato avanti con l'avallo e sotto il controllo delle autorità. Dunque è necessario provvedere allo sviluppo di un sistema integrato in cui lo sfruttamento di biomassa sia bilanciato da una politica volta alla produzione di biomassa vergine.

In questo modo si renderebbe disponibile una risorsa energetica sostenibile, rinnovabile e sorprendentemente abbondante. Si stima, infatti, che il contenuto di energia delle biomasse che va perduto annualmente nei normali processi di biodegradazione, e che potrebbe essere utilizzato come risorsa di energia rinnovabile, sia dieci volte l'attuale consumo mondiale annuo di energia. Già adesso, infatti, le statistiche mostrano che sebbene solo il 18% della domanda mondiale di energia sia soddisfatta da fonti rinnovabili, di questo oltre il 55% deriva dall'utilizzo di biomasse.

1.3: Trattamenti termici sui combustibili secondari: principi, processi attualmente impiegati, difficoltà e soluzioni tecniche in relazione al tipo di combustibile impiegato

I combustibili secondari possono essere convertiti a fini energetici oltre che mediante combustione diretta in un impianto termoelettrico anche attraverso una varietà di altri processi volti a modificare lo stato fisico e le proprietà tecniche del combustibile (o vettore energetico) finale.

Inoltre, molti dei materiali che possono essere utilizzati per la produzione di energia possono anche essere trasformati in chemicals (intermedi e materie prime dell'industria chimica).

Le tecnologie disponibili includono diversi processi di conversione termica o termochimica (combustione, pirolisi, gasificazione...) nonché una serie di processi di conversione microbica (fermentazione, digestione aerobica e anaerobica...).

Di seguito si riporta una rivista dei soli processi termici e termochimici sui combustibili secondari: è importante sottolineare, però, che in molti casi le tecnologie di conversione delle biomasse al fine di ottenerne combustibili o chemicals sono sufficientemente sviluppate da ricavarne un prodotto in tutto e per tutto identico a quello che è possibile ottenere partendo da materie prime fossili.

1.3.1: Combustione diretta e co-combustione

1.3.1.1: Combustione diretta

La combustione diretta è il metodo più comune e più impiegato per convertire l'energia chimica contenuta in un materiale combustibile in energia meccanica ed elettrica.

Rispetto ai combustibili tradizionali la combustione diretta dei combustibili secondari presenta in generale più problemi, sia di ordine tecnologico per le apparecchiature che legati alla natura delle emissioni, ma può anche presentare dei vantaggi. Relativamente alle tre classi di combustibili secondari analizzate si ha:

carboni di bassa qualità: si definiscono carboni di bassa qualità quei carboni che hanno delle proprietà in combustione che non ricadono nel range considerato ideale. Sono tali i carboni con un maggiore contenuto di zolfo, con un'elevata umidità e un basso potere calorifico inferiore (LHV), con un alto contenuto o una composizione particolare delle ceneri e con un contenuto di volatili più basso o più alto del normale.

Il contenuto di zolfo superiore alla norma determina una maggiore produzione di SO₂ e un processo di desolforazione dei fumi più impegnativo.

L'elevata quantità o la particolare composizione delle ceneri può determinare problemi di fouling o di slagging delle apparecchiature, difficoltà nella rimozione del particolato, un volume maggiore di residui solidi da conferire in discarica e una riduzione del potere calorifico e della perdita di calore latente.

Il punto di fusione delle ceneri e la tendenza all'agglomerazione delle particelle di carbone sono caratteristiche molto importanti in quanto possono anche compromettere la possibilità di bruciare il carbone con certe tecnologie.

La fusibilità delle ceneri è determinata in base alla percentuale in peso di ossidi inorganici contenuta nelle stesse:

$$\text{Log}(\mu_{\text{ceneri}}) = 10^7 \cdot \frac{M}{(T - 150)^2} + C; \quad M = 0.00835 \cdot \text{SiO}_2 + 0.00601 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.109;$$

$$C = 0.0145 \cdot \text{SiO}_2 + 0.0192 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0276 \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{eq} + 0.016 \cdot \text{CaO} - 3.92; \quad [\mu_{\text{ceneri}}] = \text{Poise}; \quad [T] = ^\circ\text{C}$$

La tendenza delle particelle ad agglomerare si misura, invece, con una prova standard da cui si ricava lo FSI (free swelling index) delle particelle.

Un valore elevato dell'umidità intrinseca (la frazione di H₂O "legata" che non può essere allontanata mediante semplice essiccamento) determina valori di LHV più bassi, in quanto una parte del calore sviluppato dalla combustione è perduto come calore latente di evaporazione di H₂O.

Se la quantità di volatili rilasciata è scarsa, il calore prodotto dalla combustione dei medesimi può non essere sufficiente a sostenere la combustione che risulta molto più lenta per l'elevata quantità di char.

Viceversa, la presenza di volatili in eccesso può determinare problemi di ignizione e di stabilità di fiamma: infatti, quando nella fase di devolatilizzazione si libera velocemente una considerevole quantità di volatili, questi possono creare nei dintorni della particella un'atmosfera riducente, inadatta al mantenimento della combustione. Per questo i carboni alto volatili si prestano ad essere impiegati nei processi denox fondati sul reburning.

La quantità di umidità (sia superficiale che intrinseca), il contenuto di materia volatile (VM) e di ceneri (ash) sono determinati mediante analisi termogravimetrica (immediata) del carbone. Per differenza si ricava il contenuto di carbonio fisso (FC).

Il contenuto di carbonio fisso e l'LHV sono indicativi del grado di fossilizzazione del carbone (rank), crescente nella serie da lignite a meta-antracite.

La classificazione dei carboni secondo l'ASTM è riportata nella seguente tabella:

classe	gruppo	FC		VM		LHV (BTU/lb)		tendenza ad agglomerare
		< di	≥ di	< di	≥ di	< di	≥ di	
antracitici	meta-antracite	-	98	2	-	-	-	non agglomeranti
	antracite	98	92	8	2	-	-	
	semi-antracite	92	86	14	8	-	-	
bituminosi	basso-volatili	86	78	14	22			generalmente agglomeranti
	medio-volatili	78	69	22	31			
	alto-volatili A	69	-	31	-	-	14000	
	alto-volatili B	-	-	-	-	14000	13000	
	alto-volatili C	-	-	-	-	13000	11500	
		-	-	-	-	11500	10500	agglomeranti
sub-bituminosi	sub-bitum. A	-	-	-	-	11500	10500	non agglomeranti
	sub-bitum. B	-	-	-	-	10500	9500	
	sub-bitum. C	-	-	-	-	9500	8300	
lignitici	lignite A	-	-	-	-	8300	6300	non agglomeranti
	lignite B	-	-	-	-	6300	-	

Tab. 1.3.1: Classificazione dei carboni secondo l'ASTM

Da quanto detto in precedenza, i carboni migliori sono quelli con rank intermedio (bituminosi e sub-bituminosi) senza tendenza ad agglomerare.

RDF: I rifiuti solidi urbani (RSU) sono un materiale molto eterogeneo nelle dimensioni e nella composizione. Per questo motivo si caratterizzano meglio in base ad un'analisi merceologica piuttosto che in base ad un'analisi chimica. Una tipica composizione merceologica degli RSU in Italia è quella riportata nella tabella a fianco:

MATERIALE	% peso
carta e cartoni	28-30
plastica e gomma	10-13
vetro	8-8.5
metalli	3-4
inerti	12-15
organico	29-33
PCI	2100-2500 kcal/kg

Tab. 1.3.2: Composizione merceologica e PCI degli RSU

Come abbiamo precedentemente accennato, la termodistruzione degli RSU è diventata necessaria negli ultimi tempi per sostenere un sistema in cui la produzione dei rifiuti è in continua crescita e diventa sempre più difficile trovare soluzioni per lo smaltimento.

D'altra parte, i rifiuti tal quali sono fra le sostanze combustibili che presentano i maggiori problemi legati alla qualità delle emissioni. Questo avviene sia per la particolare composizione chimica dei rifiuti, sia perché il loro stato fisico è tale da impedire una diffusione omogenea dell'aria comburente in ogni punto della massa incendiata. Qui si formano delle zone riducenti, molto reattive a causa dell'elevata temperatura, nelle quali i composti organici, che non possono essere completamente ossidati, tendono ad aromatizzare. In presenza di cloro, sempre presente nei rifiuti a causa delle plastiche clorate, si formano tutta una serie di composti tossici e cancerogeni: PCDD (policlorodibenzodiossine), PCDF (policlorodibenzofurani), PAH (idrocarburi policiclici aromatici). L'altra classe di inquinanti molto pericolosi che deriva dalla combustione dei rifiuti è rappresentata dagli ossidi e dai cloruri volatili dei metalli pesanti (anche questi sempre presenti negli RSU).

Al fine di migliorare le proprietà combustibili dei rifiuti (e in ossequio all'indirizzo politico che vuole il reimpiego e il riciclaggio delle materie prime prioritario rispetto alla termovalorizzazione e allo smaltimento in discarica) le varie frazioni merceologiche degli RSU possono essere raccolte, almeno parzialmente, in maniera differenziata. In questo modo si separano le frazioni inerti e più umide (metalli, vetro e organico) da quelle con il potere calorifico più alto (plastiche e carta), che possono essere destinate alla termovalorizzazione.

Inoltre, prima di essere avviati all'incenerimento, gli RSU possono essere sottoposti a tutta una serie di trattamenti fisici mediante i quali:

- si conferisce omogeneità dimensionale al rifiuto (macinazione e vagliatura).
- si separano ulteriormente le frazioni inerti (separazione balistica, magnetica e pneumatica).
- si riduce l'umidità (essiccamento).
- si compattano le particelle in blocchetti o pellet. (densificazione)

In base ai trattamenti cui è stato sottoposto l'RDF è classificato dalle norme ASTM in 7 differenti tipologie:

tipo	caratteristiche	% umidità	% ceneri
RDF 1	Rifiuto tal quale	40	28
RDF 2	coarse: rifiuto macinato per ottenere l'omogeneità dimensionale	40-25	28
RDF 3	fluff: rifiuto macinato (95% passa attraverso un vaglio con maglie da 50 mm) e sottoposto alla separazione di vetro, metalli e inerti	25	18
RDF 4	dust: rifiuto macinato finemente (95% passa attraverso un vaglio 10 mesh)	25-10	18
RDF 5	densified: rifiuto macinato e densificato	10	18
RDF 6	rifiuto trasformato in combustibile gassoso tramite pirolisi	-	-
RDF 7	rifiuto trasformato in combustibile gassoso tramite digestione anaerobica	-	-

Tab. 1.3.3: Classificazione degli RDF secondo l'ASTM

Sottoporre gli RSU a questo genere di trattamenti può essere molto utile sia perché così migliorano le proprietà combustibili degli stessi, sia perché in questo modo la termovalorizzazione degli RSU può avvenire con l'impiego di tecnologie migliori.

A causa dell'eterogeneità delle dimensioni, dell'elevato contenuto di umidità e di inerti e del potere calorifico relativamente basso, infatti, gli RSU tal quali non possono essere bruciati in camere di combustione in cui si realizza la sospensione delle particelle combustibili in una corrente d'aria (come avviene per il carbone polverizzato): occorre impiegare forni a griglie mobili (rotanti o vibranti) o forni rotativi. In questi sistemi l'aria primaria è immessa al di sotto della griglia e filtra attraverso il letto, mentre l'aria secondaria è insufflata da vari ugelli posti sopra il letto. Per realizzare un buon contatto con la massa combustibile occorre impiegare un notevole eccesso di aria primaria: in alternativa, si può esercire la camera di combustione come un gasificatore, con un limitato eccesso d'aria, e bruciare i gas riducenti così prodotti in uno stadio di post-combustione. Questo tipo di soluzione è, peraltro, quella prevista dalla normativa specifica sui termovalorizzatori.

La post-combustione può essere realizzata a diretto contatto con il forno: in questo caso i getti di aria secondaria sono opportunamente direzionati in modo da impedire il trascinamento di fini incombusti. Normalmente, però, si impiegano delle camere di post-combustione separate.

Il post-combustore deve essere realizzato in modo da:

- garantire un tenore di O_2 libero nei fumi in uscita $\geq 6\%$.
- garantire una velocità dei gas in ingresso ≥ 10 m/s.
- garantire un tempo di contatto ≥ 2 s.
- garantire una temperatura dei fumi $\geq 950^\circ C$.

Il rendimento energetico degli impianti di termovalorizzazione di RSU tal quali non è mai molto alto: sono comuni rendimenti del 15-18% (anche se in alcuni impianti recenti si sono raggiunti rendimenti del 31%). Il rendimento dei termovalorizzatori non è ottimale per vari motivi:

- L'elevata quantità di ceneri e la necessità di impiegare un notevole eccesso d'aria fanno aumentare le perdite di calore latente anche perché l'elevata umidità e la presenza di gas acidi nei fumi innalzano il punto di rugiada e impongono di rilasciare i fumi a temperatura più elevata.
- Per evitare la corrosione a caldo specie nei fasci surriscaldatori occorre limitare temperatura e pressione di ammissione del vapore in turbina (valori comuni sono 40 bar e $400^\circ C$ o 60 bar e $450^\circ C$); in molti casi i fasci surriscaldatori sono soppressi.
- Gli impianti sono di taglia relativamente modesta per cui l'efficienza della turbina a vapore e degli ausiliari sono ridotte. Inoltre, a causa dell'eterogeneità del combustibile l'erogazione di potenza termica dalla camera di combustione non è uniforme e si controlla con difficoltà: tutte queste circostanze sconsigliano di ricercare un miglioramento spinto dell'efficienza termodinamica mediante l'adozione di cicli complessi, con vari spillamenti e surriscaldamenti.

Al contrario, i rifiuti trattati fisicamente per migliorarne le caratteristiche in combustione (RDF propriamente detti) possono essere bruciati, da soli o insieme a qualche tipo di combustibile tradizionale, in impianti con caratteristiche molto simili a quelle degli impianti termoelettrici, con rendimenti di conversione molto superiori.

La combustione in "sospensione" di rifiuti opportunamente triturati e vagliati è stata realizzata con successo in bruciatori ciclonici impiegati per il carbone polverizzato.

In questo genere di bruciatori il combustibile triturato è alimentato ad alte velocità tangenzialmente alle pareti della camera di combustione (cilindrica) e brucia percorrendo un percorso a spirale verso l'uscita. Si raggiungono alti valori di carico volumetrico di calore (fino a $5 \text{ MJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ con il carbone) e la temperatura è tale ($\sim 1925 \text{ K}$) da determinare

la fusione delle ceneri, che sono scaricate come scoria fusa. Questo aspetto può risultare molto vantaggioso in quanto le emissioni di ceneri volanti dalla camera di combustione sono limitate: queste sono le principali responsabili del fouling e della corrosione dei fasci scambiatori nella sezione di recupero e sono particolarmente difficili da abbattere nella sezione di rimozione del particolato. Gli elevati valori di turbolenza e temperatura che si hanno in camera di combustione consentono la completa distruzione di tutta la sostanza organica anche con un limitato eccesso d'aria. Inoltre, il clincker che deriva dal raffreddamento della scoria fusa è un prodotto più stabile della cenere sciolta e può essere smaltito più facilmente. Per contro, l'elevata temperatura determina una maggiore produzione di NO_x "atmosferico".

La combustione dei rifiuti "in sospensione" si può realizzare anche in apparecchiature a letto fluidizzato (FB).

In questo genere di impianti le particelle di combustibile sono disperse in un letto di materiale inerte (generalmente sabbia) tenuto in sospensione da una corrente d'aria comburente. La velocità con cui circola l'aria determina il tipo di processo:

- per velocità dell'aria relativamente basse (1-2 m/s) non si ha il trascinamento delle particelle e il processo è detto a "letto bollente".
- per velocità superiori (4-9 m/s) si ha il trascinamento delle particelle e il processo è detto a "letto circolante".

Anche in questo genere di processi il miscelamento di aria e combustibile è ottimale e il tempo di residenza sufficientemente alto per garantire la completa termodistruzione dei composti organici con un eccesso d'aria contenuto. Inoltre si hanno una serie di altri vantaggi quali:

- Elevati coefficienti di scambio termico all'interno del letto, a causa dell'elevata turbolenza: sono possibili soluzioni con i fasci bollitori immersi direttamente nel letto, anche se questo li espone ad erosione da parte della sabbia. Agevole anche il controllo della temperatura del letto: si ha una temperatura del letto uniforme e relativamente bassa (700-900°C) con ridotta produzione di NO_x .
- Possibilità di trattare anche rifiuti liquidi (che non si possono trattare con i forni a griglia perché non vengono sorretti dalle grate).
- Eliminazione di parti meccaniche in movimento (griglie, catene...) soggette ad usura.

- Possibilità di impiegare la matrice inerte del letto come adsorbente di certi inquinanti: ad esempio, si impiega $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO}$ per adsorbire SO_2 . In questo modo sono ridotte anche le emissioni di NO_x e diossine.

Per contro:

- Occorre impiegare rifiuti di pezzature specifiche, in quanto le particelle troppo piccole sono trascinate e quelle troppo grandi non sono fluidizzate.
- C'è la possibilità di impaccamento del letto e di intasamento degli ugelli di immissione dell'aria ad opera di rifiuti bassofondenti.
- Il funzionamento a regime parziale non è possibile se non attraverso complicati ricircoli di gas alla camera di combustione.

La combustione dei rifiuti in sospensione d'aria presenta, quindi, tutta una serie di vantaggi rispetto a quella realizzata in letto fisso nei forni a griglia convenzionali.

Consente un miglior miscelamento aria-combustibile prevenendo la comparsa di aree a carattere riducente nella massa combustibile anche con un limitato l'eccesso d'aria. Questo permette di gestire al meglio la camera di post-combustione (prevista dalla normativa) e di migliorare l'efficienza di recupero. Inoltre, l'impiego di tecnologie come i bruciatori ciclonici e i forni a letto fluido consente di ridurre i problemi di fouling e di corrosione nella sezione di recupero e di adottare cicli termodinamici più complessi ed efficienti. Attualmente si sta anche affermando la tendenza (in fase di realizzazione prototipale o di progettazione esecutiva dei nuovi impianti) a realizzare letti fluidi pressurizzati che consentano l'impiego a valle di cicli combinati con turbogas di processo.

Anche la pericolosità delle emissioni risulta ridotta: con i bruciatori ciclonici si producono meno ceneri volanti che sono fra i principali agenti nella sintesi "de novo" delle diossine a valle della camera di combustione e il principale veicolo dei metalli pesanti; con i forni a letto fluido buona parte degli inquinanti (metalli pesanti, gas acidi...) sono adsorbiti dal materiale del letto e la produzione di NO_x risulta particolarmente contenuta.

Concludendo la trasformazione in RDF degli RSU destinati alla termovalorizzazione è opportuna per due ragioni:

- 1) perché consente l'impiego di tecnologie migliori nella termovalorizzazione
- 2) perché consente di impiegare gli RDF in associazione con combustibili tradizionali negli impianti di potenza

Tale trasformazione passa attraverso le seguenti fasi:

- 1) raccolta differenziata dei rifiuti con selezione delle frazioni più idonee da destinare alla termovalorizzazione: occorre precisare che, nell'ambito di un sistema integrato di gestione del rifiuto governato dalle leggi del mercato, non si può assegnare una posizione prioritaria al riciclaggio sulla base soltanto di un presupposto "ideologico". E' sicuramente preferibile utilizzare porzioni considerevoli delle frazioni combustibili per la produzione di energia piuttosto che riciclare dei materiali che non avranno mercato.
- 2) trattamento fisico-chimico delle frazioni così selezionate al fine di migliorarne le caratteristiche tecnologiche e favorire il recupero di energia e la minore produzione di inquinanti.

Biomasse: Abbiamo sottolineato come le biomasse siano potenzialmente l'unica fonte di energia chimica rinnovabile e "CO₂ sostenibile" che può ambire a sostituire nel futuro i combustibili fossili. Come abbiamo detto, si definisce biomassa ogni materiale organico di origine non fossile avente un intrinseco contenuto di energia: in questo senso anche la frazione combustibile degli RSU non derivante dalla trasformazione di materie prime fossili (plastiche escluse) può essere classificata come biomassa e presenta, anche, proprietà tecnologiche analoghe.

Per quanto riguarda le biomasse in senso stretto (vegetazione marina e terrestre e residui derivanti dall'agricoltura e dallo sfruttamento dei terreni forestali) i dati reperibili in letteratura dimostrano che il potenziale legato al solo impiego dei residui agricoli e forestali è enorme. Nel 1983 sono state prodotte nel mondo oltre tre miliardi di tonnellate di questi residui con un contenuto di energia potenziale di 0.043-0.063 Q, pari a circa il 15-21% del consumo mondiale annuo di energia in quegli anni. Tale risorsa è quasi del tutto ignorata nei paesi industrializzati ma comincia ad essere sfruttata nei paesi in via di sviluppo: ad esempio nel 1980 in India tutta la lolla di riso prodotta è stata utilizzata come combustibile. La lolla di riso (che rappresenta il 97% dei residui agricoli nei paesi in via di sviluppo), la paglia (che insieme alla lolla di riso costituisce il 43% dei residui agricoli prodotti nel mondo) e gli scarti della lavorazione della canna da zucchero, sono i residui agricoli accreditati del maggiore potenziale ai fini dello sfruttamento energetico. Si calcola che con l'energia contenuta negli scarti della canna si potrebbe produrre più energia elettrica di quanta ne sia effettivamente consumata nei paesi grossi produttori di canna (fino a un 70% in più).

Per contro, si ha che la produzione di questi residui agricoli e forestali ha spesso connotati regionali e stagionali: quindi, per lo sfruttamento delle biomasse a fini energetici, occorre predisporre il trasporto e lo stoccaggio di grandi quantità di combustibile.

Inoltre, tutte le tecnologie disponibili per la conversione delle biomasse a fini energetici presentano dei problemi. Questi non sono diversi, nella sostanza, da quelli che sono stati affrontati nello sviluppo delle tecnologie relative ai combustibili fossili, ma la loro stessa novità li rende in qualche modo peculiari. Così, ad esempio, i problemi che si incontrano nella combustione delle biomasse riguardano:

- Diversità fra le proprietà fisiche delle biomasse e dei combustibili fossili tal quali in relazione al trasporto, allo stoccaggio e all'alimentazione del combustibile.
 - > La densità delle biomasse varia nel range 100-500 kg/m³ contro i 1100-2300 kg/m³ dei carboni: questo rende difficile il trasporto e l'immagazzinamento delle biomasse.
 - > Le biomasse sono, in generale, molto più resilienti del carbone e ciò comporta un aumento della spesa energetica nella macinazione.
 - > Il contenuto di umidità relativamente alto e l'anisotropia delle fibre aumentano la tendenza all'impaccamento creando problemi di intasamento e bloccaggio dei sistemi di alimentazione delle fornaci.
- Diversità fra le proprietà fisiche delle biomasse e dei combustibili fossili in relazione alla gestione dei bruciatori e della camera di combustione.
 - > Il potere calorifico delle biomasse varia solitamente nel range 6000-20000 kJ/kg contro i 14500-32500 kJ/kg dei carboni (HHV). Per mantenere agli stessi livelli l'erogazione di potenza termica è necessario bruciare una maggiore portata di biomassa. Nel caso di combustibile polverizzato (PF), possono essere necessari bruciatori di maggiori dimensioni e si possono avere problemi di intasamento dei condotti di alimentazione.
 - > A causa della maggiore eterogeneità del combustibile, l'erogazione di potenza termica può non essere uniforme e il controllo della combustione può essere difficoltoso.
 - > La temperatura in camera di combustione può essere ridotta, anche a causa del maggiore contenuto di ceneri e di umidità, e possono aversi difficoltà di ignizione e cattiva combustione.
 - > Il ritardo che si ha nel riscaldamento di una maggiore portata di combustibile, con una maggiore capacità termica, può portare a un ritardo nello sviluppo dei volatili e a uno spostamento del fronte di fiamma a valle dei bruciatori (problemi di distacco della

fiamma). Al contrario, il rapido sviluppo della maggiore quantità di volatili contenuta nelle biomasse (80% su base daf contro il 20-50% dei carboni bituminosi) può determinare la presenza di picchi di temperatura più pronunciati in camera di combustione e una maggiore produzione di NO_x termici.

➤ Diversità nelle proprietà delle ceneri delle biomasse e dei combustibili fossili.

> La maggiore quantità di metalli alcalini (in particolare K) nelle ceneri delle biomasse può determinare problemi di corrosione, fouling e slagging delle superfici di scambio termico. La presenza di questi composti determina un abbassamento del punto di fusione delle ceneri e la formazione di depositi più tenaci e meno porosi, difficili da rimuovere meccanicamente. Per valutare la propensione al fouling dei combustibili solidi è stato elaborato un indice che si basa sul contenuto di K₂O e di Na₂O (alcali) delle ceneri: per quantità di alcali nelle ceneri superiori a 0.17 g/GJ di potenza termica generata è probabile che si manifesti il fouling. Ancora più gravi sono i fenomeni di defluidizzazione che si manifestano nei forni a letto fluido.

> Solitamente le biomasse contengono, a parità di energia, una quantità di ceneri maggiore rispetto ai carboni. Ci sono, quindi, più residui solidi e con un maggiore contenuto di alcali: il che può compromettere la possibilità di smaltirli, come inerti, nei cementifici.

> Negli studi sulla combustione di molti tipi di biomasse si sono osservate, in certe condizioni, emissioni di incombusti e di ceneri volanti. Queste ultime sono considerate il principale veicolo di formazione e di trasporto di inquinanti molto pericolosi (PCDD e metalli pesanti) e sono particolarmente difficili da abbattere come particolato.

Per tutti questi motivi non è conveniente effettuare la conversione energetica delle biomasse bruciandole da sole in un impianto termico. Allo stato attuale di sviluppo della tecnologia risulta molto più attraente dal punto di vista tecnico e commerciale realizzare la combustione delle biomasse in associazione con un combustibile tradizionale, come il carbone.

1.3.1.2: Co-combustione

La tecnica di bruciare un combustibile secondario in associazione con un combustibile tradizionale prende il nome di co-combustione e, applicata correttamente, consente di conseguire una serie di vantaggi:

- Le biomasse contengono solitamente quantità di zolfo trascurabili e minori quantità di azoto dei carboni: la co-combustione di carbone e biomasse può aiutare a raggiungere gli obiettivi di qualità stabiliti sui livelli di emissione di SO_2 ed NO_x senza provvedere a costosi interventi di depurazione dei fumi.
 - Le biomasse, inoltre, possono essere considerate combustibili CO_2 neutrali: la co-combustione di biomasse può anche consentire di ottenere i riconoscimenti, eventualmente stabiliti dai governi nazionali che aderiscono al protocollo di Kyoto, per il raggiungimento dei livelli di emissione di gas serra.
 - Per il loro alto contenuto di volatili, le biomasse possono essere utilizzate, meglio dei carboni, come combustibili secondari nel reburning.
 - La co-combustione di bio-residui di varie lavorazioni, disponibili con abbondanza e continuità nei dintorni dell'impianto, può contribuire a ridurre i costi di gestione (ove il bio-combustibile secondario costi meno, a parità di contenuto energetico, del combustibile primario), e risolvere il problema dello smaltimento di un rifiuto e dell'inquinamento ad esso collegato. Eventualmente la biomassa da utilizzare nella co-combustione può essere anche appositamente coltivata in una Energy Farm.
- Uno studio di fattibilità [1] condotto su un impianto con una potenzialità di 55500 kg/h di vapore ha concluso che l'energia prodotta alimentando l'impianto con almeno 30000 t/yr di legno, prodotto nel raggio di 60 miglia dallo stesso, sarebbe stata economicamente competitiva rispetto a quella prodotta con la sola combustione del carbone: in questo caso si avrebbe anche il vantaggio di aver creato nuovi posti di lavoro per la gestione della fattoria.
- In generale, il costo del retrofit di impianti esistenti per adattarli alla co-combustione è molto basso, specie se la frazione di biomassa impiegata nella miscela combustibile non è molto grande.
 - La co-combustione, inoltre, può essere realizzata con schemi di processo innovativi, come nel caso dei processi in cui la gasificazione delle biomasse è integrata in un ciclo combinato gas-vapore. Un'altra soluzione prevede l'impiego di un forno a griglia (in cui viene bruciata la biomassa) integrato con la camera di combustione di un bruciatore PF in cui viene bruciato il combustibile primario. Nella configurazione

migliore il forno a griglia è posto a un livello inferiore rispetto al bruciatore PF e i gas combusti del forno a griglia risalgono nella camera di combustione del bruciatore PF per circolazione naturale. Il forno a griglia può essere esercito con un notevole eccesso d'aria (in quanto i fumi non sono avviati al camino ma ad un'altra camera di combustione) e può fungere da "preriscaldatore" d'aria per il bruciatore PF.

- Infine, scegliendo opportunamente il tipo e la quantità di biomassa da impiegare nella miscela si può realizzare la co-combustione senza incorrere nei problemi tecnologici descritti riguardo alla combustione delle sole biomasse e, anzi, migliorare l'efficienza di combustione e ridurre l'emissione di inquinanti.

La co-combustione di biomasse e combustibili fossili può essere realizzata efficacemente sia in forni a letto fluido (FB) sia in bruciatori a combustibile polverizzato (PF).

La scelta del bruciatore PF dipende in primo luogo dal rapporto di miscela (blend ratio):

$BR = \text{portata di biomassa} / \text{portata di combustibile primario}$, in massa.

Per i BR più grandi è preferibile impiegare bruciatori ciclonici. Nei bruciatori PF di altro tipo (frontali, tangenziali) la co-combustione può essere realizzata agevolmente per BR bassi (0-5%): è sufficiente che il sistema di alimentazione sia attrezzato di un molino capace di tritare la biomassa nelle dimensioni più opportune (2-6 mm in dipendenza dal tipo di biomassa) e di un essiccatore capace di ridurre il contenuto di umidità (< 15%).

Per BR più grandi (5-10%), possono essere necessarie linee di alimentazione della biomassa e del combustibile primario indipendenti e può essere necessario il preriscaldamento della biomassa (per evitare i problemi di instabilità di fiamma descritti in precedenza).

La co-combustione delle biomasse densificate si può effettuare anche in forni a griglia: questi hanno il vantaggio di poter trattare combustibili più eterogenei e di maggiori dimensioni con contenuti di umidità fino al 65%; sono meno sensibili allo slagging (specie se si impiegano grate raffreddate internamente con acqua), si prestano ad operare in condizioni di carico parziale e producono meno ceneri volanti. Tuttavia, come abbiamo detto in precedenza, realizzano una combustione meno omogenea dei bruciatori in sospensione e necessitano di un maggiore eccesso d'aria che ne riduce l'efficienza energetica.

La co-combustione PF può essere realizzata con tre diverse modalità:

- I. linee di alimentazione e bruciatori separati (per la biomassa e il combustibile primario)
- II. linee di alimentazione separate con bruciatore comune
 - a) con due ingressi: uno dei due combustibili è alimentato con l'aria primaria, l'altro con l'aria secondaria
 - b) con tre ingressi: due per l'aria primaria e uno per l'aria secondaria swirlata
- III. con linee di alimentazione comuni e bruciatore comune

L'impiego di linee di alimentazione e bruciatori separati consente di gestire indipendentemente l'alimentazione della biomassa e del combustibile primario. Questo permette un maggior controllo della potenza termica erogata dalla camera di combustione ma è la soluzione più costosa e può determinare perdite di efficienza in combustione dovute allo scarso miscelamento dei combustibili.

L'impiego di linee di alimentazione separate con bruciatore comune è una soluzione più economica che può essere impiegata anche nel retrofitting di impianti esistenti. Se il rapporto di miscela fra biomassa e combustibile primario è stato scelto con oculatezza e la dimensione delle particelle di biomassa è adeguata, gli studi dimostrano che l'efficienza in combustione può essere migliore e le emissioni ridotte rispetto alla mono-combustione del carbone.

Nei bruciatori a tre ingressi (Vd Fig. 1.3.1) i combustibili sono iniettati nelle correnti d'aria primaria; nell'aria secondaria non è iniettato combustibile per evitare di danneggiare lo swirl. A seconda del rapporto di miscela utilizzato, si ottengono i risultati migliori (in termini di efficienza di combustione e produzione di inquinanti) iniettando centralmente il combustibile primario e la biomassa nel condotto anulare concentrico, o viceversa. In particolare, in questo modo si può influenzare molto la produzione di NO_x .

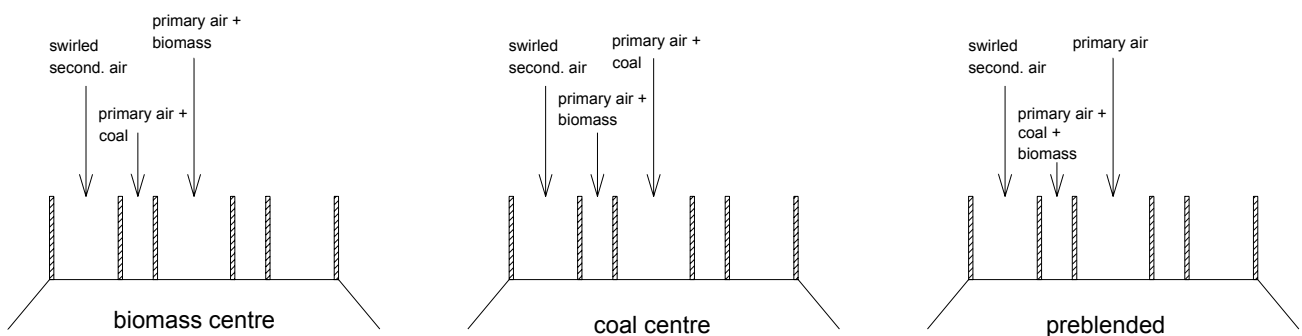


Fig. 1.3.1: Bruciatori PF a tre ingressi e possibili configurazioni

Con i bruciatori a due soli ingressi, per consentire il miscelamento dei due combustibili senza usare lo swirl, occorre iniettare tangenzialmente l'aria secondaria (Vd Fig. 1.3.2).

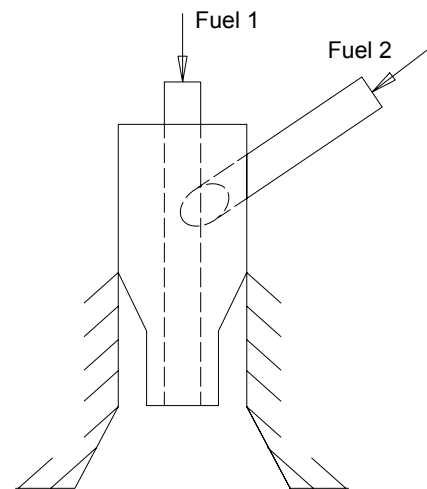


Fig. 1.3.2: Bruciatore PF a due ingressi

L'impiego di linee di alimentazione e bruciatore comuni per la biomassa e per il combustibile primario (premiscelati) è la soluzione più economica e consente buone efficienze di combustione e bassi valori delle emissioni. Tuttavia vi sono più problemi connessi con l'intasamento delle linee di alimentazione e maggiori difficoltà nel controllo della potenza termica.

La co-combustione delle biomasse con un combustibile tradizionale può aiutare anche a risolvere i problemi di fouling e di defluidizzazione del letto: le ceneri della biomassa si diluiscono nelle ceneri del combustibile primario e il contenuto di alcali è ridotto. Anche lo smaltimento delle ceneri come inerti nei cementifici può di nuovo essere possibile. Tuttavia, se ciò non dovesse bastare, si può procedere ad aggiungere la miscela combustibile di alcuni composti capaci di innalzare il punto di fusione delle ceneri (Al_2O_3 , CaO , MgO , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, caolino) o considerare la possibilità di cambiare il materiale inerte del letto fluido: come alternative alla sabbia di quarzo sono state proposte Al_2O_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, Fe_2O_3 , magnesite e feldspati.

La co-combustione è un'opzione attraente anche per gli altri tipi di combustibili secondari di cui abbiamo parlato e le soluzioni tecniche che si possono adottare sono ibride fra quelle impiegate per la mono-combustione di ciascuno dei combustibili impiegati.

In particolare, con la co-combustione si potrebbero sfruttare con più efficienza e con meno difficoltà le stesse risorse di combustibili secondari. Uno dei “difetti” di molti combustibili secondari, infatti, è quello di avere un alto contenuto di volatili; mentre il “difetto” della gran parte dei carboni di bassa qualità è quello di contenere pochi volatili. Non è difficile pensare che attraverso un blend ben equilibrato di combustibili secondari di diverso tipo si potrebbe ottenere un combustibile con caratteristiche combustibili migliori, più economico e anche più “pulito”.

1.3.2: Pirolisi e gasificazione

Per la conversione dell'energia chimica contenuta nella materia organica allo stato solido, la combustione e la co-combustione del tal quale non sono le uniche opzioni possibili.

Per migliorare il comportamento in combustione e aumentare le possibilità di sfruttamento commerciale di un combustibile solido si può, in primo luogo, modificarne lo stato fisico. Le apparecchiature necessarie per la conversione energetica dei combustibili liquidi e gassosi, infatti, sono più semplici e meno ingombranti di quelle che si impiegano per la combustione dei solidi: ad esempio sono liquidi o gassosi tutti i combustibili attualmente impiegati in applicazioni non industriali come l'autotrazione. Inoltre, i combustibili liquidi o gassosi si trasportano con più facilità e bruciano con fiamma più omogenea (e, quindi, intrinsecamente più pulita) dei combustibili solidi.

Per modificare lo stato fisico dei combustibili solidi sono noti tutta una serie di trattamenti chimici, termo-chimici o bio-chimici.

I trattamenti termo-chimici di cui intendiamo occuparci sono due:

- **Pirolisi:** con la quale si mira ad ottenere un prodotto prevalentemente liquido
- **Gasificazione:** con la quale si mira ad ottenere un prodotto prevalentemente gassoso

1.3.2.1: Pirolisi

Si dice pirolisi la decomposizione termica di materiale organico che avviene in assenza di ossigeno. La pirolisi è un fenomeno estremamente diffuso: infatti, ogni processo di combustione o gasificazione di combustibili solidi organici inizia con una decomposizione termica in cui il contributo dell'atmosfera ossidante può considerarsi ininfluenza.

Praticamente ogni tipo di materiale organico può essere pirolizzato: si possono pirolizzare sia materie prime che prodotti di scarto, sia di origine fossile che non fossile. Alcuni materiali pirolizzano completamente (fra i quali molte plastiche); altri (come il carbone) decompongono parzialmente lasciando un residuo solido (charring materials).

I prodotti che si ottengono dalla pirolisi sono:

1. un residuo solido cui si dà il nome di **char**
2. una corrente di prodotti gassosi condensabili cui si dà il nome di **tar**
3. una corrente di prodotti gassosi incondensabili cui si dà il nome di **gas**

L'abbondanza relativa di questi tre prodotti dipende dal materiale di partenza e dalle condizioni di processo:

- temperature di decomposizione più basse e tempi di contatto lunghi fra la fase gassosa e il residuo solido favoriscono la resa in char
- temperature di decomposizione più elevate e tempi di contatto lunghi fra la fase gassosa e il residuo solido favoriscono la resa in gas
- temperature di decomposizione intermedie e tempi di contatto brevi fra la fase gassosa e il residuo solido favoriscono la resa in tar

I trattamenti pirolitici si distinguono per la temperatura massima raggiunta nel corso del processo, la velocità di riscaldamento, la durata del riscaldamento e la natura più o meno ossidante dell'ambiente di reazione. Si ha:

Tipo di processo pirolitico	Temperatura max di riscaldamento (°C)	Velocità di riscaldamento	Tempo di residenza	Prodotto principale
Carbonizzazione	400	Molto bassa	Ore - giorni	Catrame
Convenzionale	600	Lenta	5-30 min	Bio-olio, Catrame, Gas
Lenta	650	Abbastanza lenta	0.5-5 s	Bio-olio
Flash (liquida)	< 650	Alta	< 1 s	Bio-olio
Rapida (gas)	> 650	Alta	< 1 s	Prod. Chimici, Gas combustibili
Ultra	1000	Molto alta	< 0.5 s	Prod. Chimici, Gas combustibili
Vuoto	400	Media	2-30 s	Bio-olio
Idro-pirolisi	< 500	Alta	< 10 s	Bio-olio, Prod. chimici
Metano-pirolisi	> 700	Alta	< 10 s	Prod. chimici

Tab.1.3.4: Condizioni operative nei processi di pirolisi

I trattamenti pirolitici attualmente considerati più interessanti mirano ad ottenere prodotti liquidi: in particolare bio-olio e prodotti chimici. In questo tipo di processi occorre operare in modo da favorire le rese dei prodotti gassosi condensabili (tar); quindi occorre realizzare:

1. un rapido riscaldamento del materiale da pirolizzare in modo da minimizzare i tempi di permanenza alle basse temperature, che favoriscono le rese in char
2. un rapido allontanamento dei prodotti gassosi di pirolisi in modo da minimizzare i tempi di contatto fra prodotti gassosi e residuo solido, che favoriscono le rese in gas

La variante del processo di pirolisi nella quale si cerca di realizzare le condizioni ideali per massimizzare la resa in tar prende il nome di “Fast Pyrolysis”. La durata del processo di Fast Pyrolysis è nell’ordine dei secondi: per questo non sono importanti solo gli aspetti cinetici della reazione; anche i fenomeni di trasporto di materia e calore e le cinetiche delle transizioni di fase giocano un ruolo importante nel processo.

L’aspetto critico del processo è la necessità di riscaldare velocemente le particelle del materiale da pirolizzare. Uno dei modi in cui si può ottenere questo risultato è quello di impiegare particelle di piccole dimensioni. Inoltre, un ambiente di reazione turbolento, con elevati coefficienti di trasporto di materia e di calore, favorisce il rapido riscaldamento delle particelle e il rapido allontanamento dei prodotti gassosi. Tutte queste condizioni si realizzano nei processi a letto fluidizzato bollente o circolante (Vd. Fig. 1.3.3).

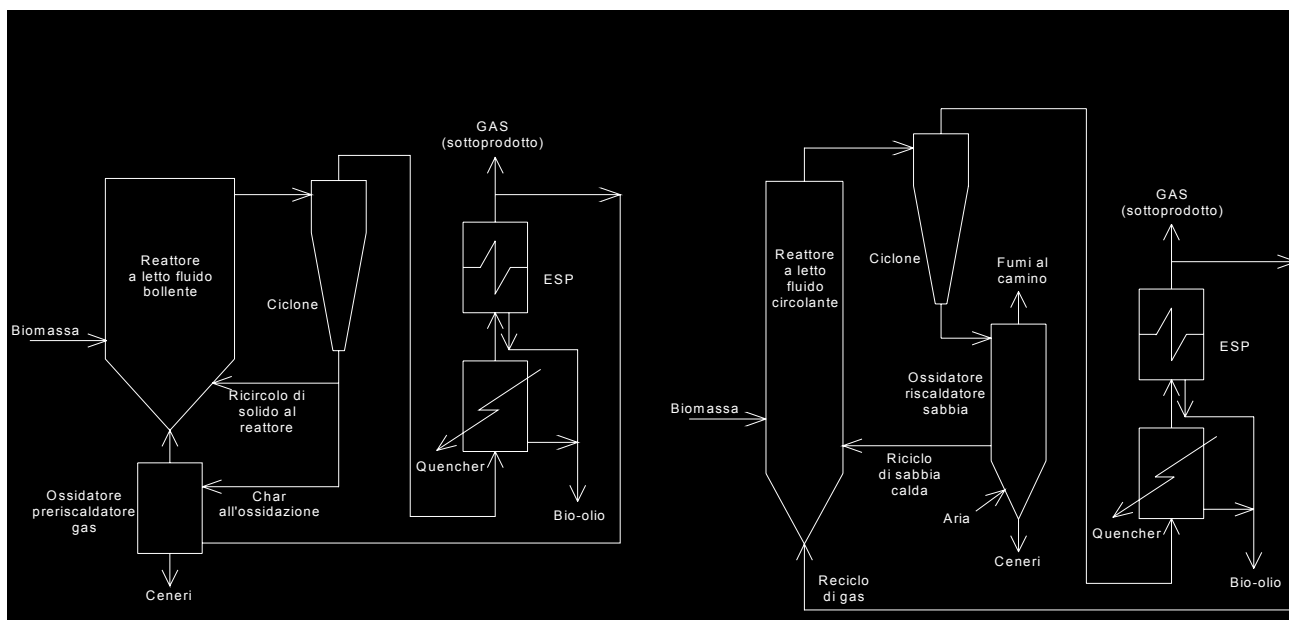


Fig. 1.3.3: Pirolizzatori a letto fluido e a letto trascinato

Il processo a letto bollente è semplice, ben collaudato e consente delle rese in tar del 70-75%. Il tempo di residenza del char nel reattore è più alto che per i prodotti gassosi ed è controllato dalla velocità del gas. Nel processo a letto trascinato i tempi di permanenza del char e dei prodotti gassosi nel reattore sono all'incirca equivalenti: la potenzialità in generale è maggiore che nei processi a letto bollente. Nei processi a letto fluidizzato i prodotti gassosi sono allontanati dal reattore col gas di trasporto che serve anche come diluizione (per minimizzare il cracking dei vapori catalizzato dal char trascinato).

In un'altro processo la pirolisi è effettuata sottovuoto: i prodotti gassosi sono allontanati senza impiegare una corrente di gas eluente e i tempi di residenza del solido sono molto più lunghi. Non si tratta di una vera e propria Fast Pyrolysis: le rese in tar sono più basse (35-50%) ma comunque superiori a quelle di una comune pirolisi per la rapidità con cui sono allontanati i vapori di tar.

Un'altra possibilità per trasferire velocemente il calore alle particelle da pirolizzare è quella di realizzare un contatto molto stretto fra tali particelle e una superficie calda: questo è il metodo impiegato nei processi ablativi. Usualmente il reattore impiegato in questi processi è un cilindro o un cono mantenuto in rapida rotazione e le cui pareti sono intensamente riscaldate: la forza centrifuga assicura il contatto fra le particelle e le pareti del reattore. In altre apparecchiature il contatto è assicurato da mezzi meccanici.

Nella Fast Pyrolysis la temperatura sia della fase solida (ca 500 °C) sia della fase gassosa (400-450 °C) devono essere accuratamente controllate nel corso del processo; i prodotti gassosi devono essere accuratamente depurati della fase solida trascinata e rapidamente raffreddati per condensare il tar: dunque si tratta di un processo avanzato con parametri di processo attentamente controllati al fine di massimizzare la produzione di tar e garantire una maggiore stabilità del prodotto liquido (bio-olio).

La fase solida trascinata deve essere rapidamente e accuratamente separata perché il char trascinato catalizza il cracking dei prodotti condensabili. La separazione è effettuata solitamente tramite uno o più cicloni in serie. Tuttavia, in questo modo, una parte dei fini trascinati riesce sempre a passare e favorisce l'instabilità del prodotto liquido. La filtrazione dei vapori caldi consente di ottenere un prodotto liquido più stabile ma riduce di un 10-20% la resa in quanto il char che si accumula sulla superficie del filtro catalizza il cracking dei vapori. La filtrazione del prodotto liquido sotto pressione è molto difficile in quanto le impurezze di char interagendo con la lignina pirolitica formano un gel sulla

superficie del filtro che lo intasa molto rapidamente. Un'altro modo per migliorare la qualità del prodotto liquido è addizionarlo di solventi come etanolo o metanolo che disciolgono parte dei componenti insolubili e ne incrementano la stabilità.

La condensazione dei vapori di tar deve essere effettuata rapidamente per minimizzare le reazioni secondarie. L'impiego di condensatori a superficie è sconsigliato per il rapido sporcamento delle superfici di scambio e per la presenza di aerosol che necessitano di un'azione che ne favorisca la coalescenza. Per questo motivo per la condensazione dei vapori di tar si impiega preferenzialmente il quenching nello stesso bio-olio o in un idrocarburo immiscibile. Anche la separazione degli aerosol residui trascinati dalla corrente gassosa incondensabile si effettua preferenzialmente con un precipitatore elettrostatico (ESP) piuttosto che con i demister.

Il bio-olio è un liquido bruno-verde, dall'odore acre, molto denso rispetto a un olio combustibile (1.2 kg/l contro 0.85 kg/l) e con un potere calorifico di circa 17 MJ/kg. Il potere calorifico specifico del bio-olio rispetto alla massa è solo il 42% di quello di un olio combustibile ma diventa circa il 61% rispetto al volume: questo ha influenza nel dimensionamento delle apparecchiature di servizio (come le pompe).

In dipendenza dalla materia prima impiegata nella pirolisi, la viscosità (a 40 °C) del bio-olio varia da 25 a 1000 cSt e il contenuto di H₂O varia dal 15 fino a un 30-50% in peso. Quest'acqua non può essere facilmente separata anche perché l'instabilità termica dell'olio impedisce di sottoporlo a distillazione.

La filtrazione a caldo dei vapori consente di ridurre il contenuto di ceneri a meno dello 0.01% e il contenuto di alcali a meno di 10 ppm. La stabilità e le caratteristiche del bio-olio possono anche essere migliorate, come detto, dall'aggiunta di solventi. In particolare sono interessanti i processi volti a produrre delle emulsioni stabili di bio-olio nei combustibili diesel (bio-diesel): al CANMET sono state studiate emulsioni con un 5-30% di bio-olio mentre all'università di Firenze si stanno studiando emulsioni con un 5-95% di bio-olio nel diesel. Anche la presenza di composti ossigenati è nociva per la qualità del bio-olio. la completa deossigenazione del bio-olio si può effettuare tramite idrogenazione o cracking catalitico dei vapori su zeolite.

Il bio-olio potrebbe sostituire l'olio combustibile in molte applicazioni statiche per la trasformazione dell'energia: caldaie per la produzione di vapore, impianti motori per la produzione di energia meccanica o elettrica o anche turbogas di nuova concezione.

Dal bio-olio, inoltre, si estraggono un gran numero di chemicals fra i quali particolarmente importanti sono molti degli aromi impiegati nell'industria alimentare. Attualmente quest'ultima è l'unica applicazione commerciale del bio-olio.

L'impiego del bio-olio come combustibile, infatti, non è attualmente economicamente competitivo per diverse ragioni:

- Il bio-olio ha un costo superiore del 10-100% al costo di un combustibile fossile
- Non sono stati ancora pubblicati degli standard di qualità e delle norme per l'uso e la distribuzione del bio-olio
- Il bio-olio è immiscibile con gli idrocarburi non polari e, in genere, non può essere impiegato in associazione con i combustibili convenzionali
- In genere le apparecchiature utilizzate per la conversione a fini energetici dei combustibili tradizionali hanno bisogno di modifiche particolari per convertire il bio-olio
- I potenziali utilizzatori non hanno familiarità con il processo di produzione e con i vantaggi e le potenzialità del bio-olio. Inoltre, non vi sono ancora sufficienti incentivi allo sviluppo di nuove tecnologie di impiego dell'energia potenzialmente rinnovabili e "pulite"

Perché l'impiego del bio-olio si diffonda occorre che:

- Il processo di produzione si sviluppi su più larga scala riducendo i costi. D'altra parte un impianto della modesta potenzialità di 10 MWe operante con un rendimento (anch'esso piuttosto modesto) del 35% necessita di circa 40000 t/yr di legno (sostanza secca), per produrre le quali occorrono ca 4000 ha di terreno: attraverso la tecnica della silvicoltura a rapida rotazione (Short Rotation Forestry: SRF) e incrementando i rendimenti del processo si può ridurre l'estensione di terreno necessaria a 2000 ha. Da tutto ciò risulta evidente che le potenzialità degli impianti di questo tipo saranno necessariamente limitate: si pensa che la taglia massima che potranno avere in Europa si aggiri intorno ai 30-80 MWe e ai 100-150 MWe in Nordamerica.
- Siano emanati gli standard di qualità e le norme per il trasporto e l'utilizzazione
- Si diffondano le informazioni sul processo e sulle potenzialità commerciali del prodotto
- La produzione e il consumo vengano adeguatamente incentivati.

1.3.2.2: Gasificazione

La gasificazione è il processo mediante il quale si ottiene un combustibile gassoso a partire da un combustibile solido. La gasificazione si può realizzare in due modi:

1. Attraverso l'ossidazione parziale del materiale organico che restituisce un gas composto da una miscela di CO, CO₂, H₂, CH₄ e tar. L'ossidazione può essere condotta con aria o O₂: con aria si ottiene un gas a basso potere calorifico (l_hv=5 MJ/m³) contenente N₂; con O₂ si ottiene un gas con potere calorifico più alto (m_hv=10-12 MJ/m³) e privo di N₂
2. Attraverso un processo pirolitico (in assenza di O₂) che utilizza vapor d'acqua come ossidante: si ottiene il gas con il potere calorifico più alto (h_hv=15-20 MJ/m³) con un più alto contenuto di CH₄ e di altri idrocarburi. L'apparecchiatura impiegata è costituita da due reattori con riempimento di sabbia: nel primo avviene la gasificazione; nel secondo si effettua la combustione del char per reintegrare il calore perso dal riempimento. A causa della perdita di carbonio che si ha con la combustione del char, la resa del processo in gas è minore che negli altri casi.

In entrambi i casi (con O₂ oppure vapor d'acqua come agente ossidante) il processo di gasificazione avviene nelle seguenti fasi:

1. Riscaldamento ed essiccamento del materiale
2. Pirolisi con produzione di gas, vapori di tar e char (residuo solido)
3. Ossidazione parziale del char, dei vapori di tar e del gas prodotti nella pirolisi con ulteriore gasificazione di parte del char

Il riscaldamento di un materiale organico a una temperatura di 300-500 °C in assenza di un agente ossidante determina la pirolisi: se il riscaldamento è sufficientemente rapido la presenza di un agente ossidante è ininfluyente. La pirolisi, in queste condizioni, è un processo molto più veloce della successiva ossidazione parziale: le rese in gas, tar e char di questo processo sono influenzate dalla velocità di riscaldamento e dalla temperatura finale. La composizione finale del gas è influenzata dalle rese della pirolisi, dalla composizione del materiale, dal contenuto di umidità e dal tempo di permanenza nel reattore. L'umidità del materiale influenza la dinamica di riscaldamento e il contenuto di vapor d'acqua (anche quando la gasificazione è effettuata con aria o O₂); il tempo di permanenza nel reattore determina il grado di ossidazione.

Le reazioni che portano alla formazione di prodotti parzialmente ossidati dal char e dal tar sono in competizione con le reazioni di ossidazione completa di tali prodotti: occorre fissare il tempo di permanenza in modo da massimizzare la resa in prodotti parzialmente ossidati. Questo impedisce la conversione completa dei vapori e fa sì che il gas prodotto contenga sempre delle impurezze di tar. Proprio la presenza di queste impurezze rappresenta la principale barriera tecnica all'impiego dei prodotti di gasificazione tal quali (ad esempio nelle turbine a gas). Per distruggere le impurezze di tar si sottopongono i prodotti di gasificazione a cracking catalitico (con nickel o dolomite come catalizzatori) o termico.

Il trasporto e lo stoccaggio dei prodotti di gasificazione hanno un costo molto elevato: per questo motivo i prodotti di gasificazione devono essere utilizzati immediatamente come combustibile. La resa di conversione (energia contenuta nel gas / energia contenuta nel materiale gasificato) può arrivare al 95-97% per un gasificatore direttamente accoppiato a una turbina a gas o a una caldaia a vapore. In questo modo si possono raggiungere rese di conversione finali dell'energia del 50% per i grossi cicli combinati gas vapore e del 35% per le piccole installazioni. La resa del gasificatore scende all'85% anche se il gas viene semplicemente raffreddato per un breve stoccaggio prima dell'utilizzo.

La maggior parte dei gasificatori attualmente disponibili sul mercato sono a letto fisso con circolazione dell'aria e dei prodotti di gasificazione in equicorrente: sono disponibili, però, anche gasificatori a letto fisso con circolazione dell'aria e del gas controcorrente e gasificatori a letto fluido bollente o circolante (Vd. Fig. 1.3.4).

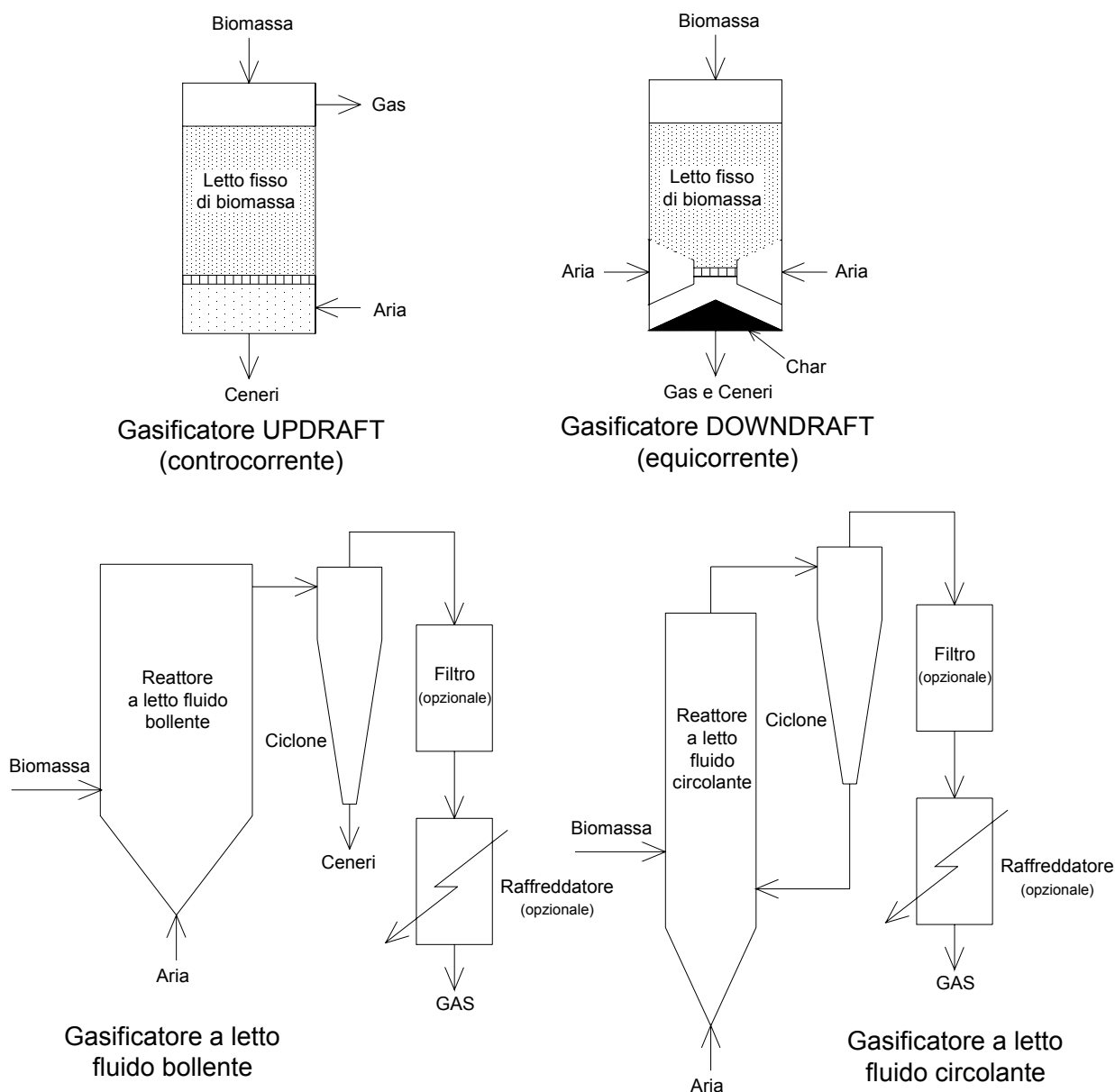


Fig. 1.3.4: Gasificatori a letto fluido bollente e circolante

Il reattore di tipo DOWNDRAFT (equicorrente) è il modello più comune (circa il 75% delle realizzazioni commerciali sono di questo tipo). La tecnologia è semplice, affidabile e collaudata per alimentazioni con granulometria uniforme e con un basso contenuto di fini ($< 5 \text{ mm}$). Il gas prodotto è relativamente pulito (con pochi vapori di tar) e la conversione del carbonio organico generalmente è alta. L'aumento di potenzialità degli impianti presenta un tetto intorno a una portata di alimentazione di 500 kg/hr e l'umidità dell'alimentazione deve essere contenuta intorno al 35% in massa.

I reattori di tipo UPDRAFT (controcorrente) utilizzano anch'essi una tecnologia semplice e affidabile; consentono di trattare portate di alimentazione maggiori (fino a 4 t/hr) e possono operare facilmente anche a regimi di carico parziale. L'efficienza termica e la conversione del carbonio organico sono elevate. Tuttavia il gas prodotto è molto contaminato da vapori di tar e la temperatura del gas in uscita dal processo è bassa.

I gasificatori a letto fluido bollente consentono di trattare portate di alimentazione maggiori (10-15 t/hr, dry) con transitori di avviamento e di fermata piuttosto veloci, buon controllo della temperatura e una taglia specifica più contenuta (velocità di reazione più elevata). Consentono di impiegare alimentazioni meno uniformi nella granulometria e producono un gas con modesto contenuto di tar anche se con un più elevato contenuto di particolato. La capacità di funzionamento a carico parziale è limitata e vi è un leggero aumento della perdita di carbonio organico nelle ceneri. Il cracking dei vapori di tar può essere catalizzato dal materiale del letto.

I gasificatori a letto fluido trascinato hanno tutte le caratteristiche dei gasificatori a letto bollente salvo che le portate di alimentazione devono essere ancora maggiori per l'economicità del processo (> 15 t/hr, dry). Il cracking catalitico dei vapori di tar è più complicato.

Esistono anche gasificatori a letto trascinato e ciclonici. Si tratta di apparecchiature dal design necessariamente molto semplice ma realizzabili economicamente solo per potenzialità > 20 t/hr e che risentono fortemente di effetti di scala. L'alimentazione deve essere finemente tritata: ciò rende costoso l'impiego di alimentazioni legnose. Inoltre, si ha un aumento della perdita di carbonio organico nelle ceneri.

Infine, vi sono delle realizzazioni con due reattori a letto fluidizzato: il primo è un reattore a letto circolante che funge da gasificatore; nella corrente di gas in uscita da questo primo reattore sono trascinati il residuo solido della gasificazione (char) e parte del materiale inerte del letto (sabbia); nel secondo reattore, a letto bollente o circolante, si brucia il char trascinato e si preriscalda la sabbia che viene rinviata al primo reattore (Vd. Fig.1.3.5). Operare con due reattori in serie è più complesso e costoso che operare con un reattore solo per cui questo genere di apparecchiature sono progettate per potenzialità medio grandi (> 10 t/hr). I livelli di conversione del carbonio organico sono più bassi che negli altri casi a causa delle perdite di carbonio che si hanno con la combustione del char e il gas che si ottiene è sporco, con un alto contenuto di vapori di tar. D'altra parte con questa tecnologia si riesce ad ottenere un gas con potere calorifico più elevato (mhv) utilizzando aria anziché O₂ puro.

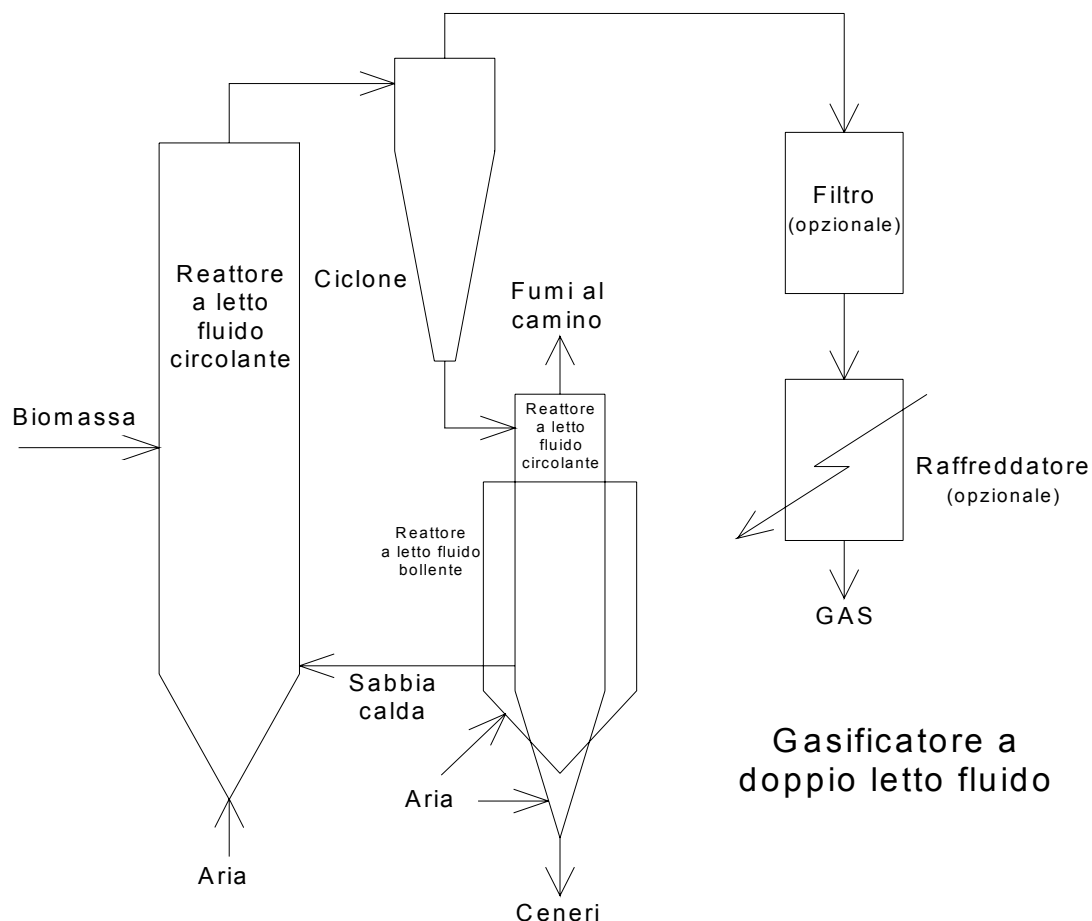


Fig. 1.3.5: Gasificatore a doppio letto fluido

Per tutti i tipi di gasificatore alimentati a biomassa vi possono essere problemi legati all'alimentazione oltre che di slagging o clinckering (agglomeramento del materiale del letto \Rightarrow defluidizzazione). Inoltre, per tutti i tipi di gasificatore si ha un aumento dell'efficienza di conversione del carbonio organico e dell'efficienza termica operando a pressioni superiori alla pressione atmosferica: questo causa un aumento del costo di esercizio e della taglia delle apparecchiature che appare giustificato solo se il gasificatore è strettamente accoppiato a un turbogas (per cui l'esigenza di comprimere il gas prima di avviarlo alla camera di combustione è soppressa). In conclusione, i gasificatori a letto fluido circolante sono stati sperimentati con successo fino a potenzialità di 100 MWt e sono i modelli più interessanti dal punto di vista commerciale per applicazioni su larga scala. I gasificatori a letto bollente sono stati sperimentati fino a potenzialità di ca 25 MWt. I gasificatori del tipo DOWNDRAFT, invece, sono quelli più studiati ed applicati per applicazioni su piccola scala (fino a 1.5 MWt).

Capitolo 2

Reattori per lo studio dei trattamenti termici sui combustibili secondari

2.1: Introduzione

Come abbiamo visto nel Cap.1, attualmente, il fabbisogno energetico dell'umanità intera è soddisfatto con lo sfruttamento di risorse per lo più non rinnovabili e non sostenibili, a lungo termine, sul piano ambientale.

Nel mondo industrializzato la fase dello sfruttamento indiscriminato delle risorse, alla ricerca esclusiva di un continuo e rapido miglioramento del tenore di vita, è stata superata: negli ultimi anni sono state varate politiche di risparmio energetico che hanno portato a un tendenziale decremento dei consumi. Al contrario, nei paesi in via di sviluppo, nei quali si stima sia concentrato l'85% della popolazione mondiale, la possibilità di consumare più energia rappresenta ancora un fattore determinante per la qualità della vita e le richieste energetiche sono in continuo aumento.

Conseguentemente la necessità di reperire nuove fonti energetiche rinnovabili e sostenibili si è imposta recentemente sia a livello politico e accademico che nella pubblica opinione. La Conferenza Nazionale per l'Energia e l'Ambiente (1998) ha portato all'individuazione di una serie di fonti alternative quali: l'energia solare, l'energia geotermica, l'energia eolica e l'energia ottenibile da biomasse e rifiuti.

L'energia ottenibile da biomasse e rifiuti è fra le risorse più promettenti sia per la grande disponibilità e diffusione che per la sostenibilità sul piano ambientale. Riguardo alle biomasse abbiamo evidenziato l'enorme quantitativo di energia potenzialmente recuperabile dai residui agricoli e forestali e la sostenibilità rispetto alle emissioni di CO₂; riguardo al recupero energetico dai rifiuti abbiamo evidenziato le sinergie di questa tecnica con le tecniche che realizzano il necessario smaltimento dei rifiuti con la massima sostenibilità e compatibilità ambientale.

Biomasse e rifiuti sono state due delle tre categorie di combustibili secondari che abbiamo analizzato. Abbiamo accennato che esistono vari processi biochimici e termochimici per la conversione a fini energetici dei combustibili secondari e presentato una rapida rivista dei processi termochimici. Abbiamo messo in risalto i problemi tecnologici peculiari dei

combustibili secondari e evidenziato i vantaggi che si possono avere utilizzando tali combustibili in combinazione con i combustibili tradizionali.

Affinché lo sfruttamento a fini energetici dei combustibili secondari possa conoscere un rapido e diffuso sviluppo, occorre che nei processi di conversione possa essere impiegata, con poche o nessuna modifica, la tecnologia sviluppata per i combustibili tradizionali e attualmente disponibile.

In questo senso la ricerca assume un ruolo di importanza fondamentale: solo acquisendo una conoscenza più approfondita dei fenomeni che intervengono in un determinato processo e delle caratteristiche dei combustibili secondari che determinano le peculiarità nel loro comportamento, si può sperare di risolvere i problemi che si manifestano nella conversione energetica dei combustibili secondari con una tecnologia tradizionale.

Dal punto di vista sperimentale si tratta, da un lato, di mettere a punto degli apparati in grado di simulare le condizioni termofluidodinamiche realmente presenti nelle apparecchiature di interesse industriale; dall'altro, di dotare questi apparati sperimentali degli opportuni strumenti di misura. In questo modo si possono acquisire tutte le informazioni utili per determinare le cinetiche di reazione e i flussi termici e di materia fra le particelle di combustibile e l'ambiente di reazione, risolti nel tempo e nello spazio.

Dal punto di vista teorico si tratta, invece, di elaborare un modello comprensivo del processo di conversione energetica che consenta di prevedere i profili di temperatura e di conversione delle particelle, la potenza termica prodotta e i prodotti di reazione. La coerenza delle predizioni col comportamento rilevato sperimentalmente in determinate situazioni e con determinati tipi di combustibile consente di verificare singolarmente la validità delle ipotesi e delle equazioni del modello e contribuisce a migliorare la comprensione dei fenomeni.

2.2: Caratteristiche dei reattori sperimentali per lo studio dei trattamenti termici dei combustibili secondari

Le apparecchiature sperimentali impiegate nell'indagine sui trattamenti termici dei combustibili secondari si distinguono sulla base di alcune caratteristiche fondamentali:

- Il dispositivo impiegato per effettuare il riscaldamento delle particelle
- I dispositivi impiegati per le misurazioni di temperatura
- Il modello di flusso del reattore

Il riscaldamento delle particelle di combustibile può essere effettuato con l'impiego di bruciatori, archi di plasma o archi elettrici, laser, resistenze elettriche.

Nel riscaldamento con bruciatori le particelle sono fatte passare direttamente attraverso la fiamma prodotta dal bruciatore: il metodo è economico e garantisce temperature e velocità di riscaldamento delle particelle di combustibile paragonabili a quelle che si raggiungono nelle caldaie. Tuttavia l'ambiente di reazione è contaminato dai fumi della combustione con cui si genera la fiamma e questo può disturbare l'analisi della composizione dei prodotti gassosi. Inoltre, non è agevole stabilire la conversione e la reattività del char perché non esistono metodi semplici per campionare e effettuare il quenching dei residui solidi nei vari punti del reattore.

Il riscaldamento con archi di plasma consente di operare a temperature e velocità di riscaldamento simili a quelle che si hanno nei sistemi di combustione pratici ($> 10^5$ K/s). Tuttavia, se il tempo che intercorre fra la generazione del plasma e l'iniezione delle particelle non è sufficientemente lungo, nel plasma permangono delle speci reattive (radicali) che possono influenzare le reazioni di pirolisi e di ossidazione.

Il riscaldamento tramite arco elettrico è quello impiegato negli shock tube. In queste apparecchiature il trasporto di calore avviene fra le particelle di solido polverizzato e un gas riscaldato molto intensamente e con estrema rapidità da un arco elettrico. Dopo il contatto con il gas le particelle di solido si raffreddano molto rapidamente, favorendo il quenching della reazione. I tempi di riscaldamento sono nell'ordine di 1 ms e si possono raggiungere temperature superiori a 2300 °C. Gli shock tube, quindi, sono impiegati per lo studio di processi pirolitici estremamente veloci.

Il riscaldamento con laser consente di ottenere velocità di riscaldamento delle particelle molto elevate (circa 10^6 K/s). L'apporto di potenza termica è concentrato sulla particella, che si riscalda in tutta la massa, mentre il gas che la circonda rimane freddo, essendo generalmente trasparente alle radiazioni elettromagnetiche. In questo modo sono minimizzate le reazioni secondarie in fase omogenea che, in altre apparecchiature, non consentono di determinare la composizione dei prodotti di pirolisi primaria. Tuttavia l'impiego del laser, come pure di altri dispositivi radianti (lampade flash, ecc...), presenta alcuni inconvenienti:

- > la temperatura delle particelle durante il riscaldamento può essere misurata solo con pirometri ottici a due o tre colori (per minimizzare il disturbo della misura causato dallo scattering della luce);
- > l'apporto di potenza termica è intenso ma molto breve: questo determina, oltre a un'elevata velocità di riscaldamento, anche la generazione di elevati gradienti termici interni alla particella: il tempo di riscaldamento può non essere sufficiente per permettere il rilascio di tutti i volatili e la separazione fra tar e char può non essere completa;
- > inoltre, la determinazione della potenza termica assorbita dalla particella è possibile solo se sono note le proprietà ottiche delle particelle.

Il riscaldamento tramite resistenze elettriche è un sistema molto versatile che consente di operare sia a bassa che ad alta velocità di riscaldamento. La temperatura massima raggiungibile, però, è limitata dalla resistenza degli elementi riscaldanti e, in generale, non può superare i 1700 °C.

La determinazione della temperatura della particella si può effettuare tramite misure dirette o indirette. Misurazioni dirette sono quelle effettuate con termocoppie o pirometri ottici. Con i pirometri ottici la misura non è intrusiva (cioè non influenza la grandezza che deve essere misurata) ma è disturbata dalla formazione di fuliggine, dovuta alla condensazione del tar sulla superficie della particella, e dalla variazione delle proprietà radiative della particella con la temperatura (tipica dei solidi reali che non possono essere schematizzati come corpi grigi). Questi inconvenienti sono ridotti con l'impiego di pirometri a due o tre colori, i quali sono anche insensibili alle variazioni di area e di forma; tuttavia i pirometri a più colori sono apparecchiature costose e complesse, difficili da calibrare.

Le termocoppie sono i dispositivi per la misurazione della temperatura più semplici ed economici fra quelli che possiedono la velocità di risposta necessaria per queste applicazioni. Le termocoppie, però, sono dispositivi di misura intrusivi: se sono poste direttamente in contatto col campione, producono una perturbazione della sua temperatura tanto più significativa quanto minore è la grandezza del campione.

Nelle misure indirette la temperatura delle particelle è stimata misurando altre quantità più semplici da misurare: in questo modo la temperatura delle particelle non è perturbata. Occorre accertarsi, però, che la relazione fra le quantità misurate e la temperatura delle particelle sia accurata.

Per quanto riguarda il modello di flusso del reattore si può distinguere fra:

- apparecchiature in cui si ha un letto di particelle fisso, supportato su griglia o disposto in un crogiuolo
- apparecchiature in cui il letto di particelle è fluidizzato
- apparecchiature in cui si analizza una singola particella supportata su un opportuno sostegno (ago, filamento) o sospesa mediante l'azione di un campo elettrico o di onde ultrasoniche
- apparecchiature in cui le particelle sono trascinate in una corrente di gas

I reattori a letto fisso sono impiegati per determinare le rese dei processi di trattamento termico sia in ambiente ossidante che riducente (pirolisi). Se il letto fisso è supportato da una griglia, la stessa griglia può fungere da resistenza elettrica per il riscaldamento del campione (in altri casi il riscaldamento viene effettuato con un laser). Se il letto è disposto in un crogiuolo, questo viene posto in un forno e riscaldato, per irraggiamento, dalle pareti. Al forno è alimentata una corrente di gas eluente che ha la funzione di allontanare rapidamente il gas e il tar prodotti: misurando il peso del residuo in fase solida (ceneri e char) e della frazione condensabile (che si concentra nelle trappole a freddo disposte sulla linea di scarico dei gas) si ricava, per differenza rispetto al peso originale del campione, anche la resa in gas. In genere, le rese delle diverse frazioni (gas, tar, e char) determinate con una simile apparecchiatura sono affidabili anche per predire le rese di un processo industriale. I gas che si sviluppano nel corso del trattamento termico si possono analizzare in linea mediante gascromatografi o spettrofotometri FT-IR. La temperatura del campione può essere determinata con accuratezza servendosi di semplici termocoppie: tuttavia la massima temperatura raggiungibile e la velocità di riscaldamento sono, in genere, non molto elevate (ca 1000 °C e 0.2÷20 K/s).

Fanno eccezione i Wire Mesh Reactors nei quali si possono raggiungere temperature di 2000 °C e velocità di riscaldamento di 20000 K/s. Un'apparecchiatura del genere, il Pyroprobe, è impiegata all'Università di Pisa per lo studio della pirolisi. Nei Wire Mesh Reactor il calore viene prodotto per effetto Joule da una resistenza elettrica (come nel Pyroprobe) o dalle correnti parassite generate con un solenoide (come nei forni a punto di Curie). Le caratteristiche tecniche dei due modelli di Pyroprobe disponibili all'Università sono riassunte nella seguente tabella:

	Pyroprobe 1000	Pyroprobe 2000
Temperatura max delle resistenze	1400 °C	1400 °C
Durata max del ciclo di riscaldamento	100 s con intervallo di 0.01 s	1000 s con intervallo di 0.01 s 1000 min con intervallo di 0.01 min
Velocità di riscaldamento	0.01 - 20 °C/ms	0.01 - 20 °C/ms 0.02 0.01 - 1000 °C/s 0.03 0.01 - 1000 °C/min
Temperatura max dell'interfaccia	350 °C	350 °C
Velocità di riscaldamento dell'interfaccia	-	0.01 - 60 °C/min

Tab. 2.2.1: Caratteristiche tecniche del Pyroprobe 1000 e del Pyroprobe 2000

Un altro problema delle apparecchiature a letto fisso è la difficoltà a determinare il tempo di residenza delle sostanze volatili nel forno, importante per lo studio della cinetica delle reazioni di pirolisi secondaria e di coking. Forni a letto fisso particolari sono impiegati anche per l'analisi termogravimetrica (immediata) dei campioni (TGA). L'analisi si può effettuare sia con un riscaldamento a "rampa" (con velocità di riscaldamento costante), sia in maniera "isoterma": in questo caso si utilizzano dei dispositivi che consentono di introdurre repentinamente nel forno, già in temperatura, una piccola quantità del materiale da analizzare, in modo da minimizzare il transitorio di riscaldamento. I dati TGA sono anche utilizzati per ricavare i parametri cinetici globali delle reazioni di pirolisi e combustione. Il principale svantaggio di questi dati cinetici è che sono ricavati con temperature e velocità di riscaldamento non elevate per cui difficilmente si possono applicare alle situazioni reali.

I reattori a letto fluidizzato non rientrano fra le apparecchiature tipicamente usate per le applicazioni generali di laboratorio (determinazione delle rese e delle cinetiche di reazione): sono impiegati piuttosto come piccoli impianti pilota, per determinare l'influenza delle condizioni operative sul funzionamento dell'apparecchiatura da un punto di vista termofluidodinamico e non solo delle rese di reazione. Le portate di campione alimentate sono di 5-100 g/hr e la pezzatura impiegata (analoga anche per il materiale inerte del letto) è piuttosto grossa (nelle applicazioni industriali è di 1-5 mm).

Le apparecchiature in cui si analizza una singola particella consentono di studiare i meccanismi di ignizione, di pirolisi e di ossidazione eliminando le interferenze nelle misurazioni che possono aversi con la presenza di più particelle. Per l'esiguità del campione analizzato, apparecchiature di questo genere non sono applicabili per determinare la resa generale di un processo ma consentono di focalizzare l'attenzione sui fenomeni microscopici che sono alla base del processo stesso. I dati che si ottengono sono utili sia per determinare la cinetica delle reazioni sia per indagare le variazioni nella morfologia delle particelle.

Alcune volte sono le consuete apparecchiature di laboratorio (come le TGA) ad essere modificate per studiare il comportamento di particelle singole. In uno di questi casi le singole particelle di campione sono supportate su una rete e si utilizza il calore fornito da una corrente di gas caldo: vista la quantità estremamente ridotta di campione analizzato, si raggiungono velocità di riscaldamento più elevate che in una TGA normale (200-1500 K/s). In generale, però, le apparecchiature in cui si studia la singola particella sono concepite appositamente per questo scopo.

In alcuni casi la particella è sospesa su un ago; in altri è tenuta sospesa da un campo elettrico e in altri ancora da un campo di onde ultrasoniche. Con il levitatore elettrodinamico si possono sospendere particelle fino a 300 μm di diametro riscaldate tramite un laser. La massa della particella è determinata dall'intensità del campo elettrico necessaria a sospenderla, mentre la temperatura si può misurare con un pirometro ottico. La maggior parte delle caratteristiche geometriche (diametro, forma, porosità...) e fisiche (capacità termica, assorbanza, entalpia di reazione...) della particella possono essere ricavate, in linea nel corso dell'esperienza, dall'osservazione della particella con metodi ottici non intrusivi.

Riassumendo, le caratteristiche dei reattori sperimentali per lo studio dei trattamenti termici sui combustibili secondari sono raccolte nella seguente tabella:

Apparecchiature per lo studio di un insieme di particelle					
Stato di aggregazione delle particelle	Dispositivo di sostegno delle particelle	Dispositivo di riscaldamento	Temperatura massima	Velocità di riscaldamento (HR) massima	Tipo di indagine sperimentale
Letto fisso	Crogiuolo	Resistenze elettr., Correnti parassite	2000 °C	20000 °C/s	Determinazione di rese e cinetiche di reazione di processi di trattamento termico a elevati HR
		Forno	1000 °C	0.2-20 °C/s	Determinazione di rese e cinetiche di reazione di processi di trattamento termico a bassi HR
Letto fluidizzato	Sospesione in corrente di gas	Gas caldo / Resistenze elettr.	800-1000 °C	10 ³ -10 ⁴ °C/s	Determinazione di rese di reazione e indagine sulle condizioni operative di processi di trattamento termico in apparecchiature a letto fluido
Letto trascinato	Trasporto in corrente di gas	Gas caldo / Resistenze elettr.(DTR)	1300-1400 °C	~10 ⁴ °C/s	Determinazione di rese di reazione e indagine sulle condizioni operative di processi di trattamento termico in apparecchiature a letto trascinato
		Archi di plasma	-	> 10 ⁵ °C/s	
Apparecchiature per lo studio delle singole particelle					
Letto fisso di particelle isolate	Griglia	Gas caldo	800-1000 °C	200-1500 °C/s	Variazioni della morfologia e delle proprietà fisiche delle particelle sottoposte ad un intenso riscaldamento in condizioni di isolamento; cinetiche e rese di reazione in trattamenti termici con elevati HR
		Resistenze elettr.	2000	20000 °C/s	
		Laser	-	~10 ⁶ °C/s	
Singola particella	Ago	Laser	-	~10 ⁶ °C/s	Variazioni della morfologia e delle proprietà fisiche di singole particelle sottoposte ad un intenso riscaldamento; cinetiche di reazione in trattamenti termici con elevati HR
Singola particella	Levitatore elettrodinamico	Gas caldo / Arco elettrico	2300 °C	2*10 ⁶ °C/s	
Singola particella	Levitatore ultrasonico	Laser	-	~10 ⁶ °C/s	

Tab. 2.2.2: Caratteristiche dei reattori sperimentali per lo studio dei trattamenti termici sui combustibili secondari

Nel seguito ci proponiamo di esaminare più in dettaglio i reattori in cui le particelle di combustibile sono trascinate in una corrente di gas (Drop Tube Reactors: DTR). In particolare, ci interesseremo del DTR realizzato presso il centro ENEL Produzione e Ricerca di Pisa: questa è l'apparecchiatura di cui ci siamo occupati in modo particolare in questa tesi e della quale abbiamo sviluppato un modello matematico in ambiente Matlab.

Il nostro scopo era di verificare se i dati cinetici ottenuti in termobilancia, insieme con le relazioni semiempiriche disponibili in letteratura per il calcolo del flusso termico e di materia fra le particelle e l'ambiente di reazione, potevano servire per predire la conversione e il profilo termico delle particelle di un certo combustibile sottoposto a trattamento termico in determinate condizioni con un DTR. I dettagli del modello si possono trovare nel Cap.3 mentre i risultati ottenuti dalla campagna di simulazioni e il raffronto con i dati sperimentali disponibili e con quelli reperibili in letteratura si possono trovare nel Cap.4.

2.3: Descrizione dell'apparecchiatura modellata

Come abbiamo detto, l'apparecchiatura della quale abbiamo sviluppato un modello in questa tesi è del tipo a letto trascinato. Questo tipo di reattori generalmente sono costituiti da tubi verticali riscaldati in cui le particelle del solido da sottoporre a trattamento termico sono introdotte con un flusso laminare di gas e cadono per effetto della gravità. Per questo motivo vengono detti drop tube reactors (DTR).

2.3.1: I Drop Tube Reactors

L'impiego di apparecchiature sperimentali in cui le particelle sono trascinate in una corrente di gas è molto diffuso nello studio dei trattamenti termici. Questo genere di reattori sono e sono costituiti da:

- un tubo di reazione in cui fluisce un gas le cui proprietà (temperatura, pressione) sono controllate
- un sistema di alimentazione delle particelle solide da analizzare (in genere sull'asse del tubo di reazione)
- un sistema di alimentazione del gas
- dispositivi per il campionamento della fase solida e della fase gas e per la misurazione della temperatura

I DTR sono impiegati per lo studio delle cinetiche di reazione e per l'analisi morfologica del residuo di reazione. Per lo studio delle cinetiche di reazione è necessario conoscere il tempo di permanenza e la temperatura a cui si trovano le particelle in ogni sezione del reattore: occorre, quindi, conoscere il profilo termico e di velocità delle particelle. Perché queste valutazioni abbiano la necessaria rilevanza statistica, occorre che tutte le particelle della nube abbiano approssimativamente la stessa storia termica: per ridurre le differenze nel tempo di permanenza e nelle modalità di riscaldamento, l'iniezione delle particelle viene realizzata in condizioni di flusso laminare, diluita, in modo da ridurre le interazioni fra le particelle, e concentrata sull'asse del tubo di reazione. Poiché il moto del gas di trasporto all'interno del reattore è laminare e poiché l'iniezione delle particelle è concentrata sull'asse del reattore, con una dispersione radiale trascurabile, il flusso delle particelle può considerarsi a pistone. Dunque, il modello di flusso che si realizza per le particelle all'interno del reattore è del tipo PFR (plug flow reactor).

In altre apparecchiature si realizza, invece, un modello di flusso completamente agitato CSTR (continuous stirred tank reactor).

La misura della temperatura delle particelle si può effettuare in maniera diretta, mediante l'impiego di pirometri ottici, o indiretta, misurando la temperatura del gas con delle termocoppie e valutando la temperatura delle particelle sulla base dei flussi termici stimati e della capacità termica delle stesse. Poiché i tempi di residenza delle particelle nel reattore che si riescono a realizzare con questo genere di apparecchiature sono sempre piuttosto contenuti, il campo di impiego interessante è limitato alle applicazioni ad alta temperatura e con elevate velocità di riscaldamento. Il tempo di residenza delle particelle nel reattore si può variare entro certi limiti servendosi di un sampling probe mobile all'interno del reattore tubolare e raffreddato con acqua o azoto per il quenching della reazione.

Nella maggior parte dei casi le particelle sono alimentate al reattore mediante un capillare di iniezione con una piccola portata di gas (primario) che serve per il trasporto pneumatico. Al reattore può anche essere alimentata una portata maggiore di gas (secondario), che può essere preriscaldato mediante resistenze elettriche o attraverso un bruciatore: in questo caso spesso, se non serve proteggere l'atmosfera del DTR dalle contaminazioni, il gas secondario può essere costituito dagli stessi fumi del bruciatore.

Il reattore tubolare dei DTR è usualmente riscaldato mediante resistenze elettriche (heating tube reactor: HTR) e talvolta le pareti del reattore sono trasparenti (Transparent wall reactor: TWR). Con il riscaldamento delle pareti del reattore si riesce a ottenere un buon controllo della temperatura. Occorre, però, considerare gli effetti di bordo che si hanno all'imbocco e allo sbocco dell'apparecchiatura in quanto qui i gradienti termici sono nell'ordine di $10 \div 100$ °C/cm. Inoltre, le pareti del tubo, essendo a temperatura elevata, possono disturbare la misurazione della temperatura delle particelle con pirometri ottici monocromatici (con i quali non si può collimare la misura sull'asse del reattore). Il reattore a pareti trasparenti consente di esaminare le proprietà delle particelle con strumenti ottici per l'intera lunghezza del reattore. Le pareti, essendo trasparenti, disturbano molto meno le misurazioni effettuate con i pirometri. D'altra parte, l'elevata dissipazione di potenza termica per irraggiamento genera degli elevati gradienti termici lungo l'asse del reattore e ne limita la lunghezza efficace.

I DTR sono reattori a letto trascinato molto utilizzati a livello di laboratorio perchè consentono di realizzare delle velocità di riscaldamento relativamente elevate con tempi di permanenza all'interno dell'apparecchiatura relativamente bassi, rimanendo nella sostanza delle apparecchiature molto semplici sia dal punto di vista costruttivo che dal punto di vista operativo.

I DTR sono adatti ad analizzare le fasi iniziali di un riscaldamento molto veloce delle particelle di combustibile, analogo a quello che si riscontra nelle apparecchiature di interesse industriale. Anche il modello di flusso delle particelle, sospese nel gas di trasporto, sebbene non sia caratterizzato dallo stesso livello di turbolenza che si riscontra nelle apparecchiature di interesse pratico, è sicuramente più realistico del modello di flusso che si realizza in altre apparecchiature impiegate per lo studio dei processi termici.

2.3.2: Il DTR dell'ENEL

Il DTR realizzato presso il centro ENEL Produzione e Ricerca di Pisa è una soluzione ibrida fra un HTR e un TWR.

Il reattore è un tubo di quarzo verticale lungo 600 mm e con un diametro interno di 30 mm, ricoperto per i 2/3 centrali della sua lunghezza (400 mm) dal rivestimento refrattario di un forno all'interno del quale sono alloggiate due resistenze elettriche per il riscaldamento. La temperatura nominale massima a cui possono arrivare le resistenze è di 1200 °C e viene misurata con una termocoppia tipo S (Pt-Rh) inserita nell'intercapedine fra il tubo di quarzo

e il forno. Il riscaldamento del reattore avviene per irraggiamento diretto da parte delle resistenze; d'altra parte il tubo di reazione trasparente consentirebbe di ricavare degli accessi ottici nel rivestimento refrattario del forno da cui effettuare misurazioni della temperatura e della velocità delle particelle con pirometri e laser-anemometri.

La parte superiore del tubo di quarzo si innesta tramite anelli di tenuta su una testata di alluminio raffreddata internamente con un flusso d'acqua e munita di una flangia per l'ingresso del capillare di alimentazione del solido. Il capillare di iniezione, che ha un diametro interno di 1 mm, è fissato sull'asse del reattore e termina in corrispondenza dell'inizio della zona riscaldata del reattore. Alla testata sono collegate anche le strutture di sostegno dell'apparecchiatura e la tubazione di ingresso del gas secondario. La portata di gas secondario è regolata mediante un flussimetro e una valvola.

All'interno della testata è ricavata una camera in cui il flusso di gas secondario si stabilizza: successivamente, il gas secondario passa nel tratto riscaldato del reattore attraverso un disco-distributore forato (Vd Fig. 2.3.1).

Il sistema di alimentazione del solido è costituito da una fiala di vetro nella quale è contenuta una piccola quantità (1-1.5 g) di solido macinato e vagliato da alimentare. Il solido deve avere dimensioni nell'ordine dei 100-300 μm per il corretto funzionamento del sistema di alimentazione. La parte superiore della fiala si innesta su un manicotto per mezzo di guarnizioni O-ring a tenuta di gas che gli permettono di scorrere all'interno del manicotto. La fiala è bloccata su un supporto metallico collegato ad un motore passo-passo. La rotazione del motore provoca lo spostamento verso l'alto del supporto e della fiala con velocità regolabile, entro ampi limiti, tramite un sistema elettronico di controllo. Nella parte superiore, chiusa, del manicotto sono ricavati l'ingresso del condotto di alimentazione del gas di trasporto (primario), una linea di sfiato e la flangia di innesto del capillare di alimentazione del solido. La portata di gas di trasporto alimentata è regolata mediante una valvola comandata dal segnale di un misuratore di pressione.

Lo sfiato è comandato da una valvola di sicurezza ed è necessario in caso di intasamento del capillare di alimentazione per evitare l'insorgere di sovrappressioni eccessive nella fiala di alimentazione. Sulla linea di sfiato si trova anche un filtro che trattiene le particelle di solido eventualmente trascinate in caso di apertura della valvola. Il capillare viene innestato verticalmente nel manicotto attraverso una flangia a tenuta di gas. All'estremità del capillare è posto un beccuccio di gomma a forma di imbuto che favorisce l'ingresso della miscela bifase gas-particelle all'interno del capillare. Se la portata di gas di trasporto è sufficientemente elevata e il beccuccio è tenuto alla giusta distanza dal pelo libero del

solido, la velocità del gas nel capillare di iniezione è tale da trascinare il solido (airlift). Il controllo delle perdite di carico lungo la linea e il movimento regolare della fiala verso l'alto dovuto al moto regolato e costante del motore passo-passo, che mantiene il beccuccio di ingresso del capillare alla giusta distanza dal pelo libero del solido, assicurano un'alimentazione di solido continua e costante nel tempo.

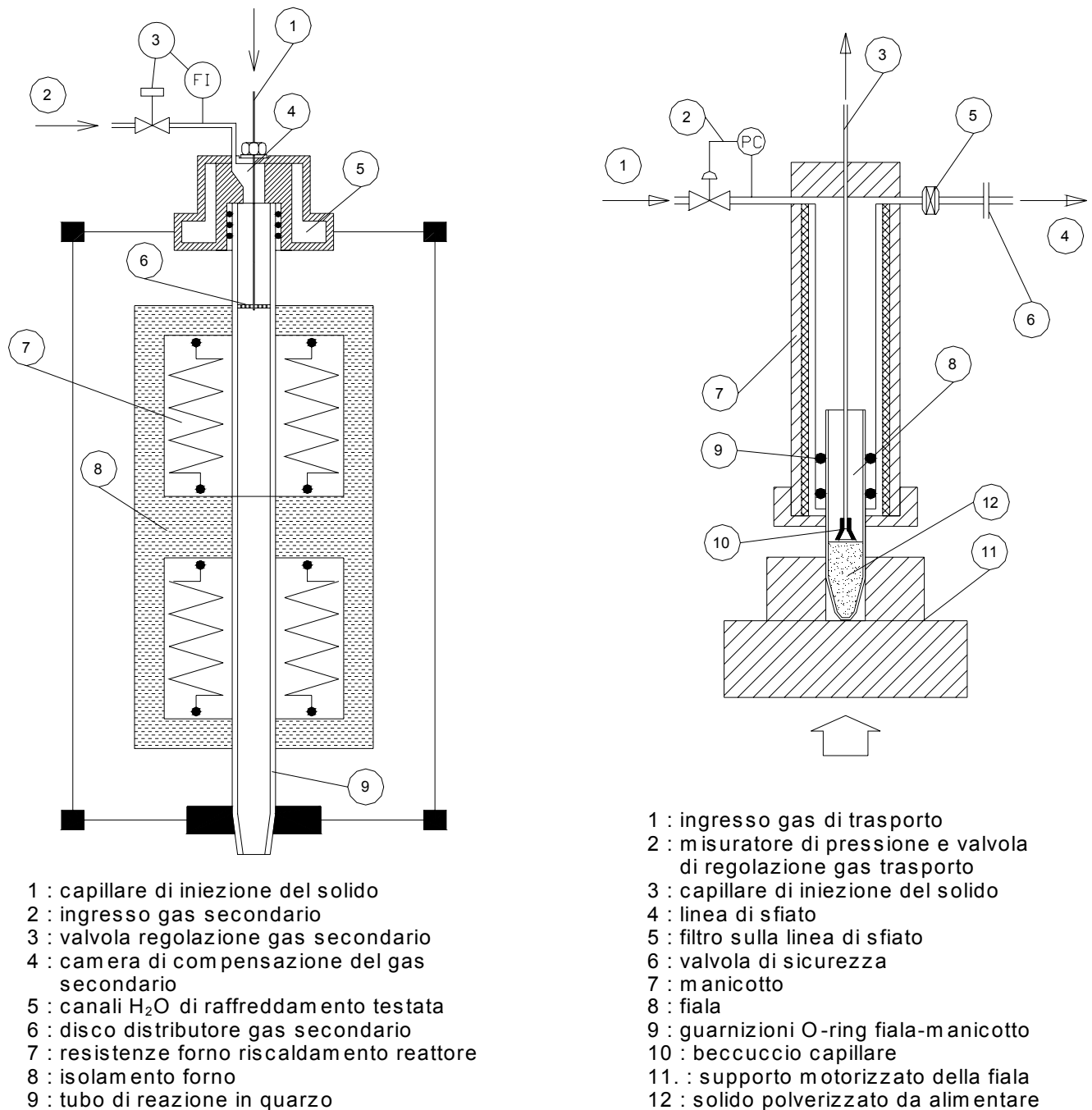


Fig. 2.3.1: Il DTR dell'Enel e il sistema di alimentazione del solido

2.3.2.1: Valutazione sperimentale del profilo termico del gas

La temperatura nominale delle resistenze viene valutata con una termocoppia tipo S (Pt/Pt-Rh) posizionata nell'intercapedine tra le resistenze e il tubo di quarzo del reattore. Essa rappresenta, quindi, solo un valore limite per la temperatura a cui può giungere il gas all'interno del DTR. Inoltre, per effetto della dispersione di calore verso l'esterno, la temperatura del gas si abbassa notevolmente alle estremità del tubo di reazione.

Per avere un'idea dell'andamento del profilo termico del gas all'interno del reattore e di come questo viene influenzato dai diversi parametri operativi (temperatura nominale delle resistenze (T_R) e portata complessiva di gas ($G=G_1+G_2$)) è stato necessario procedere a una valutazione sperimentale dello stesso in un set di condizioni operative reali. La temperatura effettiva del gas è stata misurata utilizzando una termocoppia di tipo S inserita in un tubo di acciaio del diametro interno di 10 mm in modo da schermarla dall'irraggiamento diretto delle resistenze. Il tubo con all'interno la termocoppia è stato fatto scorrere lungo l'asse del tubo di reazione attraverso un disco di centraggio avvitato sul fondo del tubo di quarzo e forato per consentire il passaggio del gas. Le misure sono state effettuate a partire dal fondo del tubo di reazione a distanze da questo crescenti di 5 cm alla volta e con quattro diverse temperature nominali delle resistenze (973, 1073, 1173 e 1273 K). Le temperature del gas rilevate sono riportate nella seguente tabella:

T_R (K)	distanza dal fondo del reattore (cm)								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
973	615	714	848	933	961	954	926	855	686
1073	693	820	961	1025	1060	1053	1025	940	756
1173	785	954	1067	1131	1159	1145	1110	1025	799
1273	855	1046	1166	1244	1258	1251	1216	1124	855

Tab. 2.3.1: Temperature rilevate sperimentalmente in varie posizioni nel reattore

Il profilo termico del gas ottenuto interpolando questi punti sperimentali alle quattro temperature nominali delle resistenze indicate è il seguente:

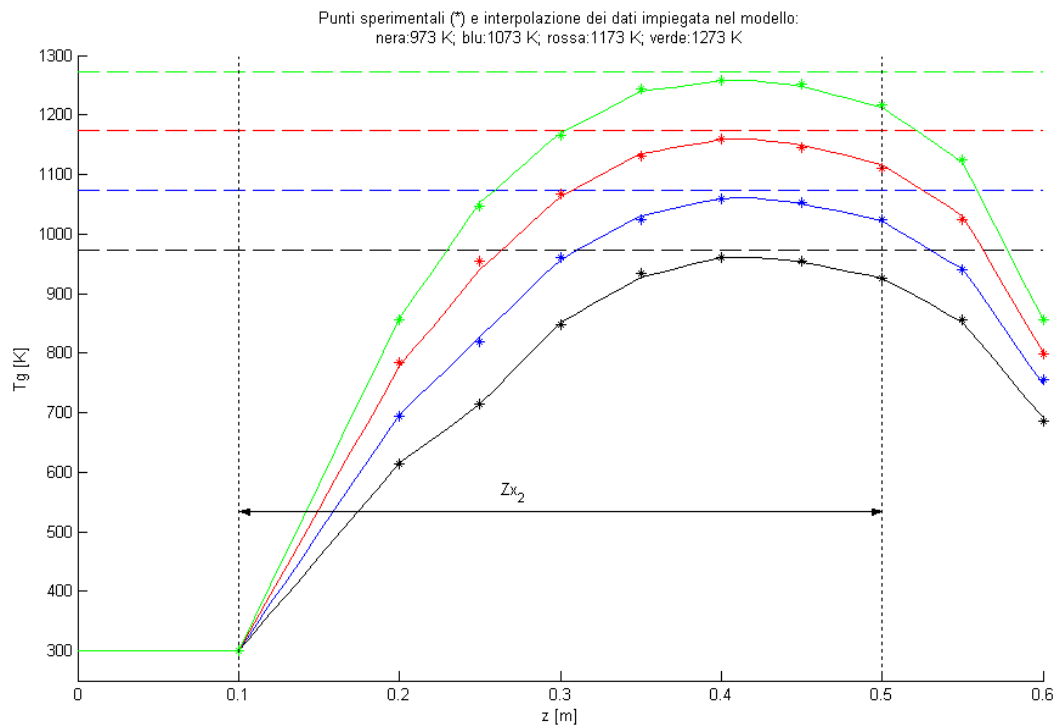


Fig 2.3.2: Profilo termico del gas sperimentale (*) e interpolato (come nel modello) alle quattro temperature nominali delle resistenze (973, 1073, 1173, 1273 K)

Le misurazioni di temperatura del gas sono state eseguite alimentando solo la portata di gas primario necessaria per il trasporto del solido e portate variabili di gas secondario, senza alimentare il solido. L'analisi del profilo termico evidenzia che la temperatura del gas (T_g) non raggiunge mai la temperatura nominale delle resistenze (T_R): anzi, come si vede, la T_g assume dei valori paragonabili a T_R solo in un breve tratto centrale rispetto alla porzione riscaldata del reattore (Z_{x_2}). Aumentando la portata complessiva di gas alimentato ($G=G_1+G_2$) l'inerzia termica del sistema aumenta: T_g cresce più lentamente nella porzione iniziale del reattore e decresce più lentamente nella porzione terminale.

2.3.2.2: Messa a punto della portata di gas di trasporto

La portata minima di gas primario necessaria per il trasporto pneumatico di particelle di 100-300 μm di diametro è risultata pari a 0.85 NI/min. In queste condizioni e con il corretto posizionamento del beccuccio di ingresso del capillare sul pelo libero del solido, si sono registrate sovrappressioni nella fiala (equivalenti alle perdite di carico nel sistema) di 120-150 mbar. Al di sotto di tale portata minima di gas di trasporto si è verificato l'intasamento frequente del capillare di iniezione con aumento della sovrappressione a 150-180 mbar. La portata di gas di trasporto ottimale per assicurare l'alimentazione di una portata costante di solido è risultata essere di 1 NI/min. Per portate superiori le particelle percorrono molto più velocemente la lunghezza del reattore e il tempo di permanenza risulta estremamente ridotto. Operando alle T_R più elevate e in ambiente ossidante, si è verificato che le particelle arrivavano sul filtro di raccolta ancora incandescenti. Un altro parametro che è necessario regolare con attenzione è la velocità di avanzamento della fiala del solido: la velocità impiegata nelle prove è stata nell'ordine di 0.8 mm/min. Per velocità inferiori la durata delle prove risultava di 10-15 min superiore a quella prevista; per velocità superiori a 1 mm/min, invece, si verificava frequentemente l'intasamento del capillare di alimentazione. I problemi di intasamento del capillare aumentavano con le particelle di carbone più piccole (75-150 μm) per le quali occorreva impiegare velocità di avanzamento della fiala di 0.5 mm/min.

Capitolo 3

Sviluppo del modello

3.1: Introduzione

3.1.1: Opportunità dell'approccio modellistico

I modelli matematici sono fra gli strumenti più frequentemente impiegati nello studio teorico dei fenomeni fisici per varie ragioni.

L'indagine teorica di un fenomeno, infatti, può dirsi conclusa solo quando si riesce a descriverlo compiutamente, attraverso un insieme di formule matematiche il più possibile semplici ed esaurienti. Un modello non è altro che una rappresentazione schematica che mette in evidenza la sequenza con cui avvengono le varie parti di un fenomeno e il rapporto di causa-effetto fra di loro.

Per questo motivo risulta estremamente utile: in primo luogo perché consente di analizzare separatamente dette parti e di trovare per ciascuna una formulazione matematica semplice. Riunendo successivamente le equazioni che descrivono ciascuna parte, secondo le relazioni previste dallo schema del modello, si possono analizzare e descrivere fenomeni anche molto complessi in maniera relativamente semplice. Secondariamente, il raffronto fra le predizioni del modello al variare dei parametri e il comportamento effettivamente osservato può concretamente aiutare a migliorare la comprensione del fenomeno stesso. La schematizzazione del fenomeno con un modello, infatti, consente di identificare le componenti che dovrebbero maggiormente influenzarne il comportamento, in base alle equazioni del modello, e di verificare le ipotesi fatte mediante il confronto qualitativo e quantitativo delle predizioni con un numero limitato di risultati sperimentali.

L'indagine sperimentale ne risulta notevolmente alleggerita in quanto il modello dà la possibilità di variare una grande quantità di parametri di varia natura e di conoscere a priori quello che dovrebbe avvenire in certe situazioni, consentendo di progettare e realizzare esperimenti solo per verificare le situazioni interessanti.

3.1.2: Applicazioni tecniche dei modelli

Ma l'importanza dei modelli non è limitata allo studio teorico dei fenomeni. I modelli sono largamente impiegati anche nella tecnica.

Supponiamo, infatti, che si voglia indagare, in un processo di interesse industriale, una variazione di condizioni operative che sembra promettente o i modi di ottenerla. Nella pratica industriale ci si serve di apparecchiature pilota, più piccole ma non per questo poco costose, per testare questo genere di cambiamenti. Disponendo di un modello del processo, di provata affidabilità nelle condizioni operative normali, si può simulare in pratica ogni tipo di cambiamento nelle variabili di processo comprese nel modello e selezionare in questo modo le condizioni operative ideali. Inoltre, se nel modello è implementata la dipendenza delle variabili operative dall'organizzazione del processo o dalla geometria dell'apparecchiatura, si può indagare, sempre attraverso il modello, quali cambiamenti apportare per ottenere le condizioni operative ideali.

Certamente occorre tenere conto dell'incertezza del modello, visto che la comprensione dei fenomeni e la descrizione matematica degli stessi non sono mai perfette. D'altra parte, però, anche i test su apparecchiature pilota risentono di effetti di scala.

Vale certamente la pena di provare a sviluppare un modello ed effettuare un ciclo di test con quello, prima di costruire un pilota.

3.2: Origini del modello

Per tutti i vantaggi che, come abbiamo visto, i modelli in generale consentono di avere nello studio teorico dei fenomeni, presso la facoltà di Ingegneria dell'università di Pisa è pratica comune corredare la parte sperimentale di ciascun lavoro di tesi con un tentativo di modellazione.

Il punto da cui sono partito nell'elaborazione di un modello del DTR era rappresentato, dunque, già da un modello. Il modello originale, come pure quello cui siamo arrivati, è stato codificato in ambiente Matlab. Trattandosi di un'appendice a ben altro lavoro di tesi, a questo modello prototipo non erano state dedicate molte attenzioni. A me è servito più che altro per avere un'idea di come fosse fatta l'apparecchiatura e dei principi di programmazione in Matlab.

3.2.1: Ipotesi del modello originale

Le ipotesi del modello originale sono piuttosto forti, al fine di semplificarne l'elaborazione sia dal punto di vista matematico che, soprattutto, dell'implementazione del codice. Tali ipotesi riguardano in particolare:

- **La struttura della particella:** si suppone la particella puntiforme, priva di un profilo termico e, nel caso di ambiente ossidante, di un profilo di concentrazione di O_2 interni alla particella. Questo comporta, come vedremo, delle notevoli semplificazioni, sia dal punto di vista del costo computazionale, sia per quanto riguarda l'implementazione del codice.
- **La generazione del profilo termico del gas di trasporto :** il profilo termico del gas di trasporto è ottenuto semplicemente assumendo che la temperatura del gas sia all'incirca costante e uguale alla temperatura nominale delle resistenze in tutto il tratto centrale del DTR e che cresca linearmente nei due tratti terminali.
- **Lo scambio termico convettivo fra il gas e la particella :** il coefficiente di scambio termico convettivo fra gas e particella è assunto costante e uguale a $20 \text{ kcal}/(\text{hr} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ sebbene le condizioni termo-fluidodinamiche del gas varino considerevolmente dall'inizio alla fine del DTR
- **L'irraggiamento della particella:** l'irraggiamento della particella è considerato uniforme lungo tutta la lunghezza del tratto riscaldato del reattore malgrado questo non sia molto lungo e si risenta certamente degli "effetti di bordo".
- **La cinetica di reazione:** malgrado uno degli obbiettivi del modello sia quello di descrivere la fase di reazione nel modo più semplice possibile, il vecchio modello implementa una singola cinetica del primo ordine (SFOR), che non si presta a descrivere la molteplicità di reazioni che possono avvenire nel corso di un trattamento termico o le varie fasi di una stessa reazione: per questo motivo il modello deve essere flessibile e consentire anche l'impiego di cinetiche più complesse.

3.2.2: Equazioni del modello originale

Nel modello originale le equazioni che descrivono matematicamente le varie fasi del processo di trattamento termico sono fin troppo semplici. Questo non solo per le ipotesi semplificative adottate. Ad esempio, molte proprietà fisiche in particolare del gas (ρ_g, μ_g) sono considerate, per semplicità, costanti con la temperatura.

I bilanci termico, di materia e di quantità di moto sulla particella costituiscono un sistema di tre equazioni differenziali ordinarie dalle quali si ricavano i valori variabili nel tempo delle tre grandezze fondamentali del modello:

- **Massa (o conversione) della particella** : dal bilancio di materia
- **Temperatura della particella** : dal bilancio termico
- **Posizione della particella nel reattore** : dal bilancio di quantità di moto.

Il **Bilancio di materia** è costituito da un termine di **generazione (scomparsa) di materia per reazione** codificato mediante una semplice relazione di tipo Arrhenius.

La reazione ha ordine uno rispetto alla quantità di materiale organico non inerte (meno le ceneri) presente nella biomassa (SFOR).

Abbiamo visto che sui combustibili secondari è possibile effettuare una grande varietà di trattamenti termici, che il DTR si presta a simulare. In ogni caso, quale che sia la complessità della situazione analizzata, nel modello originale non è prevista la possibilità di avere più SFOR in serie e/o in parallelo che consentano di rappresentare più compiutamente la realtà del fenomeno.

Gli unici trattamenti termici che è possibile analizzare con il vecchio modello sono, quindi, la combustione diretta (cinetica globale) ovvero la pirolisi.

Alla scomparsa di materia per reazione è associato un effetto termico, che influenza il bilancio termico, e una variazione delle forze agenti sulla particella, che influenza il bilancio di quantità di moto. I tre bilanci formano, così, un sistema di equazioni differenziali simultanee.

Il **Bilancio termico** consta di tre termini:

- **Scambio termico convettivo fra la particella e il gas**
- **Scambio termico radiativo fra la particella e le pareti del DTR**
- **Generazione di calore per reazione**

Il termine di generazione può essere positivo, se la reazione è esotermica, o negativo, se è endotermica. Lo scambio termico convettivo dipende dalla differenza di temperatura fra la particella e il gas e, quindi, dalla posizione della particella nel reattore (almeno nei tratti in cui il profilo di temperatura del gas non è piatto). Questo lega il bilancio termico al bilancio di quantità di moto.

Il bilancio termico è influenzato dal bilancio di materia, oltre che per gli effetti termici della reazione, anche perché la scomparsa di materia fa variare la geometria della particella e, dunque, l'area di scambio termico. Il modello originale è stato sviluppato in due versioni, a densità e diametro della particella costanti, per consentire di analizzare l'effetto delle variazioni di geometria della particella nelle due situazioni limite.

Al contrario, come detto, il coefficiente di scambio termico convettivo è supposto costante e così pure il coefficiente di scambio radiativo.

il **Bilancio di quantità di moto** consta di due termini:

- **Il termine gravitazionale (forza peso – spinta di galleggiamento)**
- **Il termine di attrito**

Poiché il DTR è disposto con l'asse lungo la verticale e il capillare di iniezione è posto sull'asse del DTR in alto, la forza peso contribuisce ad accelerare le particelle in ingresso al reattore. La spinta di galleggiamento è trascurabile, vista la notevole differenza di densità fra il solido e il gas. Inizialmente, poi, le velocità della particella e del gas sono molto simili, in quanto le particelle sono trascinate in un capillare di iniezione molto stretto e abbastanza lungo da equilibrarle. In seguito all'ingresso nel DTR, però, il gas rallenta molto più velocemente della particella e la forza di attrito di cui risentono le particelle diviene largamente prevalente rispetto alla forza peso. La forza di attrito tende ad equilibrare la velocità del gas e delle particelle. Le particelle, quindi, percorrono il DTR a velocità sempre superiori a quelle del gas ma, nella maggioranza dei casi analizzati, verso la fine del reattore le due velocità giungono ad equilibrarsi. Il bilancio di quantità di moto è influenzato dal bilancio di materia sia perché con la reazione la massa della particella diminuisce, sia perché la variazione di forma della particella influenza la forza di attrito.

3.3: Modifiche al modello originale

Ci sono varie ragioni per le quali è stato necessario rivedere profondamente la scrittura del modello originale (tanto che si può dire di averne elaborato uno “ex novo”).

In primo luogo le previsioni del modello originale erano fortemente inaccurate.

Come si vede dalle seguenti figure (Fig.3.3.1 e 3.3.2), che mostrano l'output del modello originale in due situazioni, questo prevede per $TR=973$ K una conversione trascurabile e per $TR=1073$ K una conversione praticamente completa

Questo non è in accordo con le risultanze sperimentali (Tesi di Tomei Linda) che riportano per gli esperimenti condotti a 873 K una conversione pari al 5% circa ($x_r=20\%$, $x_0=19\%$) e del 38.7% circa a 1073 K ($x_r=31\%$) (calcolata sulla base del bilancio sulle ceneri nella biomassa).

I tempi di permanenza della particella, valutati con cronometro manuale, sono riportati sempre < 1 s.

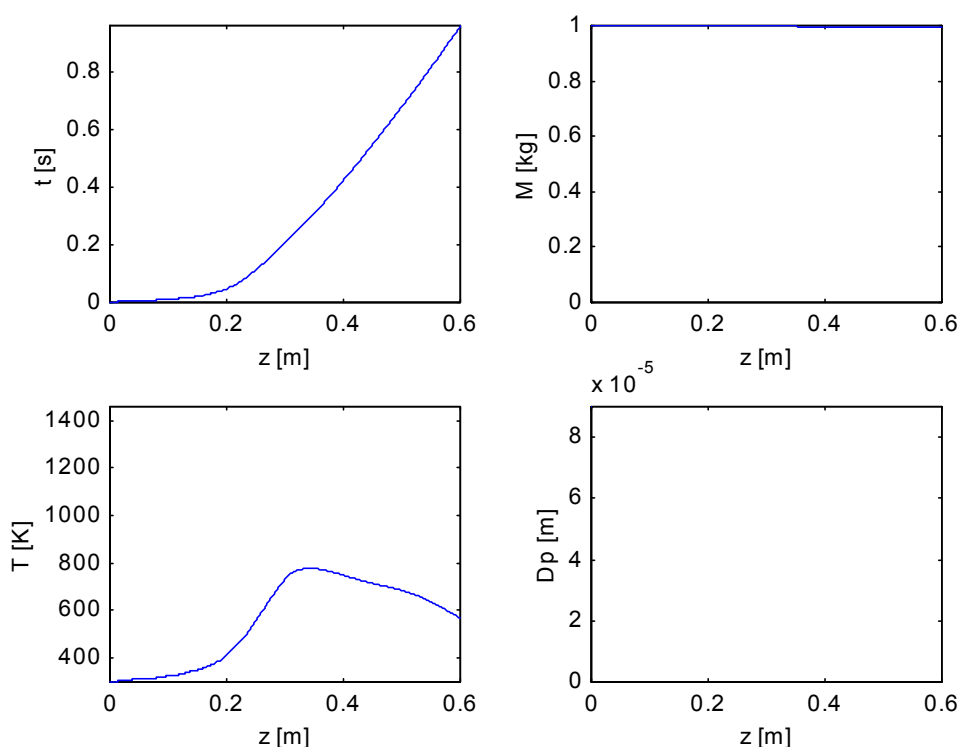


Fig.3.3.1: Risultati di una simulazione con il modello originale.

Carbone Kema in aria $TR=973$ K

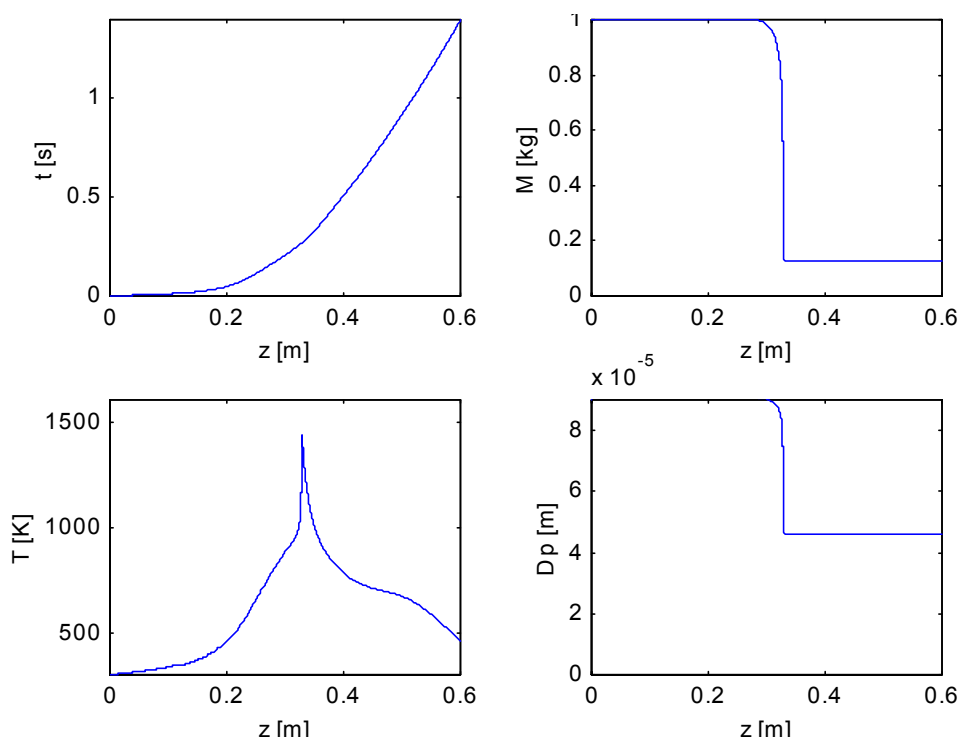


Fig.3.3.2: Risultati di una simulazione con il modello originale.

Carbone Kema in aria 1073 K.

La seconda ragione, che ha spinto verso un cambiamento radicale della codifica del modello, è stata una ragione di ordine, per così dire, “filosofico”.

Il modello originale, infatti, per come era stato realizzato non permetteva di sfruttare agevolmente nessuno dei vantaggi offerti dai modelli né allo studio teorico, né alle applicazioni tecniche.

Il modello che vogliamo realizzare deve essere un modello versatile, capace di farsi valere, con poche modifiche specifiche, qualunque parte di un fenomeno, che si manifesta nei trattamenti termici dei combustibili secondari con un reattore a letto trascinato, venga in mente di indagare: qualunque sia il fenomeno, il trattamento termico, il combustibile, le condizioni operative e la geometria del reattore.

In pratica il modello deve essere capace di simulare il comportamento del DTR in tutte quelle situazioni di studio alle quali si può ragionevolmente pensare di applicare il DTR. Come abbiamo visto nel Cap.2, queste sono parecchie.

Le modifiche apportate al modello originale possono, quindi, dividersi in due categorie:

- **Modifiche nella codifica del modello**
- **Modifiche nella struttura del modello**

3.3.1: Modifiche nella codifica del modello

La scelta di procedere a una revisione della codifica del modello è seguita in primo luogo alla necessità di comprenderne a fondo lo schema e il significato delle equazioni.

Tale comprensione era necessaria per procedere allo studio di sensibilità del modello alla variazione dei parametri e per decidere i cambiamenti opportuni alla struttura del modello stesso. La “forma” del modello originale non era soddisfacente sotto molti punti di vista:

1. Il codice del modello non era molto chiaro e non si riusciva a capire il significato di alcune parti delle equazioni di bilancio (ad esempio dei parametri **devo** e **gravo**).
In questo modo non era possibile intervenire sul modello apportando consapevolmente delle modifiche (in quanto non si riusciva a capire cosa si stesse modificando né che cosa ci si poteva aspettare dalle modifiche).
2. Il modello era stato sviluppato in modo da impiegare dei valori prefissati sia per quello che riguardava i parametri operativi e di progetto del DTR (che erano quelli impiegati nelle prove della Tomei con il DTR all'ENEL) sia per quanto atteneva le caratteristiche chimico-fisiche della biomassa utilizzata: tali valori dovevano essere cambiati ogni volta nel codice (che era uno “script” di Matlab del tutto privo di richieste di input all'utente) con il grandissimo rischio di fare confusione, anche per un utente esperto del codice. Inoltre, cambiando il valore di una variabile, non si aveva la garanzia che tale valore fosse cambiato ovunque nel codice: c'erano esempi di variabili definite più volte nel corpo del programma, di valori associati a una variabile che talora erano passati come costanti ecc...
3. Essendo stato concepito per lavorare con un set fissato di valori delle variabili e senza nessuna possibilità di interazione con l'utente, per salvare le informazioni relative a una particolare simulazione occorreva salvare una copia del modello con gli opportuni valori delle variabili cambiati nel codice: per effettuare simulazioni con due tipi di biomasse (carbone Kema e gusci di noccioline) nei casi limite di densità e diametro delle particelle costanti e ad una sola temperatura nominale delle resistenze c'era bisogno di quattro versioni diverse del modello.

4. La quantità e la qualità delle informazioni fornite dal modello nei grafici che risultavano dalle simulazioni mi sono sembrate migliorabili. Inoltre nessuna variabile prodotta nel corso della simulazione veniva salvata in un file. Le uniche informazioni che si potevano trarre dalle simulazioni erano quelle desumibili dai grafici prodotti in output.

Gli obiettivi che mi sono posto nella codifica del nuovo modello, quindi, sono stati:

1. Il testo codificato del modello deve essere di facile interpretazione sia in vista di una sua futura revisione da parte di un utente che deve imparare a conoscerlo, sia per agevolarne il test: ogni parametro (o gruppo di parametri) deve essere definito univocamente nel corpo del programma insieme a tutti i parametri dello stesso tipo (in modo da rendere più semplice la ricerca nel codice del punto in cui un parametro è definito). I parametri, sia variabili che costanti, devono essere opportunamente raggruppati, in base al significato che hanno nelle espressioni del modello: la scrittura delle espressioni del modello risulterà così più compatta e più chiara e il tempo impiegato per ogni step di calcolo sarà inferiore. Tutte le equazioni del modello devono essere scritte in funzione dei gruppi parametrici così definiti (in modo da verificare subito se il risultato della variazione di un parametro è quello atteso in base alle equazioni del modello).
2. Il modello deve garantire un buon grado di interattività con l'utente rispetto alla definizione dei parametri operativi e di progetto: il modello deve consentire di modificare un set abbastanza ampio di tali parametri e disporre comunque di valori di default "ragionevoli" per quei parametri che l'utente non è in grado di fornire.
3. Il modello deve calcolare tutte quelle quantità, variabili al variare della temperatura e delle altre condizioni operative che è possibile calcolare, senza complicare eccessivamente il modello, attraverso relazioni e tecniche reperibili in letteratura o comunque documentate.
4. Il modello deve consentire di salvare quante più informazioni possibili e comunque tutte le informazioni utili ad indagare un qualunque aspetto del fenomeno in esame e desumibili dalle variabili prodotte nel corso della simulazione. Questo non solo per aver sempre disponibili le informazioni tratte da una simulazione ma anche per consentire di ricavare altre informazioni utili successivamente alla simulazione attraverso il "post-processamento" delle variabili.

Il modello attuale consente all'utente di modificare un set di ben 33 parametri, distinti fra parametri del modello, parametri chimico-fisici della biomassa utilizzata, parametri geometrici del reattore e condizioni operative, i più importanti dei quali sono descritti nel seguito (Par. 3.5).

Questo consente un eccellente grado di interattività con l'utente, senza peraltro compromettere la capacità del modello di simulare situazioni in cui tutte queste informazioni non sono note nel dettaglio. Valori di default di tutti i parametri necessari all'esecuzione di una simulazione sono definiti per un set di biomasse diverse. Per il momento questi dati sono salvati nel codice, in una sezione dedicata e con un formalismo semplice e rigido; questo per evitare di doversi portare dietro un file diverso per ogni biomassa. Nulla vieta, nel seguito, di richiamare questi dati da un file.

Inoltre, tutte le informazioni, utili ad indagare un qualunque aspetto del fenomeno in esame, sono salvate periodicamente nel corso della simulazione, in modo che questa possa eventualmente essere ripresa cambiando, ad esempio, la lunghezza del reattore.

3.3.2: Modifiche alla struttura del modello

Le modifiche nella struttura del modello sono state decise in primo luogo per ottenere delle predizioni più accurate (almeno qualitativamente attendibili) rispetto a quelle del modello originale.

Questo risultato è stato raggiunto attraverso due tipologie di modifiche nella struttura del modello:

- **modifiche nello schema fenomenologico**
- **modifiche nelle equazioni del modello**

3.3.2.1: Modifiche nello schema fenomenologico

I cambiamenti nello schema fenomenologico sono i cambiamenti nella sequenza con cui avvengono le varie parti del fenomeno (il “modello” propriamente detto), mentre i cambiamenti nelle equazioni riguardano i rapporti di causa-effetto fra queste parti.

A questa categoria appartengono i seguenti cambiamenti apportati al modello:

	modello originale	nuovo modello
schema della particella	puntiforme	non puntiforme
cinetica di reazione	globale (singolo SFOR)	all'occorrenza più complessa (possibilità di mettere più SFOR in serie e/o in parallelo)

Tab 3.3.1: Modifiche apportate al modello originale

3.3.2.2: Modifiche nelle equazioni del modello

I cambiamenti nelle equazioni del modello sono stati in parte dovuti alle variazioni nello schema del modello e in parte rivolti a calcolare tutte quelle quantità, variabili con la temperatura o con la posizione nel reattore, che nel vecchio modello erano considerate, per “semplicità”, costanti.

La variazione di molte di queste quantità può essere calcolata senza sforzo nel corso della simulazione, mediante semplici relazioni reperibili in letteratura (Vd Appendice3).

Questo in alcuni casi determina un cambiamento significativo nelle predizioni del modello, ad indicare un parametro non trascurabile ai fini del risultato, che è bene sia valutato al meglio.

Ciò è quanto avviene, ad esempio, relativamente alla valutazione del coefficiente di scambio termico convettivo fra la particella e il gas.

Considerato costante nel vecchio modello, tale coefficiente viene valutato nel nuovo modello mediante una relazione valida per convezione forzata su particelle sferiche dalla quale risulta un valore variabile con la posizione nel reattore, e comunque molto differente da quello, costante, impiegato nel vecchio modello (Vd. Par. 3.4.1).

Un'altra quantità di cui si è inteso valutare la variazione con la posizione nel reattore (non solo perché varia la temperatura della particella) è stata la potenza termica ceduta alla particella per irraggiamento. Per far questo si è ricorso a considerazioni di natura geometrica (Vd. Par. 3.4.1).

Infine, si è cercato di valutare più precisamente, anche se sempre in maniera “empirica”, il profilo termico del gas.

3.3.3: Valutazione del profilo termico del gas

Il profilo di temperatura e di velocità del gas sono interessanti solo in direzione assiale in quanto si assume che non si abbia dispersione radiale delle particelle (dunque le particelle seguono delle traiettorie unicamente assiali).

Per non complicare eccessivamente il modello il profilo assiale di temperatura del gas non è calcolato in modo esatto da un bilancio termico: questo, infatti, avrebbe richiesto la risoluzione di un'equazione alle derivate parziali del 2° ordine con due variabili spaziali indipendenti (posizione radiale e posizione assiale).

Si è preferito "estrapolare" il profilo dalle temperature rilevate sperimentalmente con una termocoppia in diverse posizioni sull'asse del DTR.

Purtroppo gli esperimenti a cui ci riferiamo sono stati condotti con un numero limitato di condizioni operative ($T_{ing}=300$ K; $T_R=[973\ 1073\ 1173\ 1273]$ K; $G1=G2=1$ l/min) e con una geometria del reattore fissata ($Z_{x1}=0$ m, $Z_{x2}=0.4$ m; $Z_{x3}=0.1$ m).

Ciononostante abbiamo assunto che la velocità di riscaldamento e di raffreddamento del gas nel tratto iniziale e finale del DTR potessero seguire un andamento "simile" anche nei casi in cui T_{ing} , T_R , $G1$ e $G2$ fossero differenti e la geometria del reattore fosse cambiata. Dall'analisi empirica dei pochi dati disponibili si è visto che:

- La derivata della temperatura del gas rispetto alla coordinata assiale si può esprimere "a tratti" con funzioni lineari di T_R ;
- Anche la temperatura massima raggiunta dal gas (T_{max}) e la temperatura di uscita del gas (T_{out}) si possono esprimere come funzioni lineari di T_R ;
- La posizione del massimo di temperatura è circa costante in tutti i casi sperimentali e si può, quindi, considerare una "caratteristica geometrica".

Il valore massimo della temperatura è localizzato sempre all'incirca alla stessa distanza dal termine del tratto riscaldato del DTR. Si può assumere un profilo di riscaldamento analogo a quello sperimentale nel tratto iniziale e un profilo di raffreddamento analogo a quello sperimentale nel tratto finale. Il valore del massimo di temperatura si può ritenere un valore all'incirca di "equilibrio": tale massimo vale in tutti i casi $\cong 0.988 \cdot T_R$.

Se la lunghezza del tratto riscaldato è inferiore alla lunghezza che si aveva nelle prove, la temperatura massima a cui arriva il gas e la temperatura di uscita del gas saranno inferiori e dovranno essere stimate: questo, però, non è un caso interessante.

Viceversa, volendo analizzare i casi (interessanti) in cui si ha $Zx_2 > 0.4$ m, T_{\max} sarà solo lievemente superiore.

Per quanto riguarda, infine, l'influenza di un aumento di T_{ing} , si è assunto che questo influisca solo sul profilo di riscaldamento del gas (aumentando la velocità di riscaldamento del gas nel tratto iniziale del DTR) e fermo restando il vincolo che $T_{\max} < T_R$ qualunque sia T_{ing} .

Il profilo di temperatura assiale del gas ricavato sulla base di queste considerazioni "empiriche" non ha un grande significato concettuale ma dal punto di vista pratico consente di valutare lo scambio termico convettivo in situazioni "nuove" per quanto riguarda le condizioni operative e il design dell'apparecchiatura.

In questo modo si può valutare, ad esempio, l'effetto di un preriscaldamento del gas o di un allungamento di ciascuno dei tre tratti in cui è diviso il DTR.

Con il vecchio modello questo non si poteva fare; inoltre il profilo termico del gas era ottenuto semplicemente assumendo che la temperatura del gas fosse all'incirca costante e uguale alla temperatura nominale delle resistenze in tutto il tratto centrale del DTR e che crescesse linearmente nei due tratti terminali.

3.3.4: Possibilità di impiegare cinetiche di reazione più complesse

La necessità di impiegare cinetiche di reazione più complesse deriva dall'aver cambiato lo schema del modello per quanto riguarda la fase di reazione del materiale organico contenuto nelle particelle.

Il vecchio modello non prevedeva la possibilità di descrivere la fase di reazione con un insieme di più cinetiche in serie e/o in parallelo e, di conseguenza, tutta la fase di reazione doveva essere modellata con una singola SFOR.

Considerando che in un processo di trattamento termico di un combustibile secondario spesso si possono identificare fenomeni anche molto diversi fra loro quanto a meccanismo di reazione, il cui meccanismo di reazione cambia al variare della composizione del fuel o delle condizioni termo-fluidodinamiche dell'ambiente di reazione e che avvengono in concomitanza ovvero si susseguono l'uno all'altro, la schematizzazione con una singola SFOR cade decisamente in difetto.

Nella reazioni di combustione di materiali solidi organici, i modelli comunemente riportati in letteratura distinguono fra almeno due fasi: una in cui avviene la rottura dei legami organici più deboli e che porta alla formazione di composti volatili che si sprigionano dai pori delle particelle (pirolisi con devolatilizzazione); la seconda in cui avviene la reazione in fase eterogenea fra l'ossigeno, presente nell'ambiente di reazione, e il materiale non inerte rimasto nel residuo solido (combustione del CHAR).

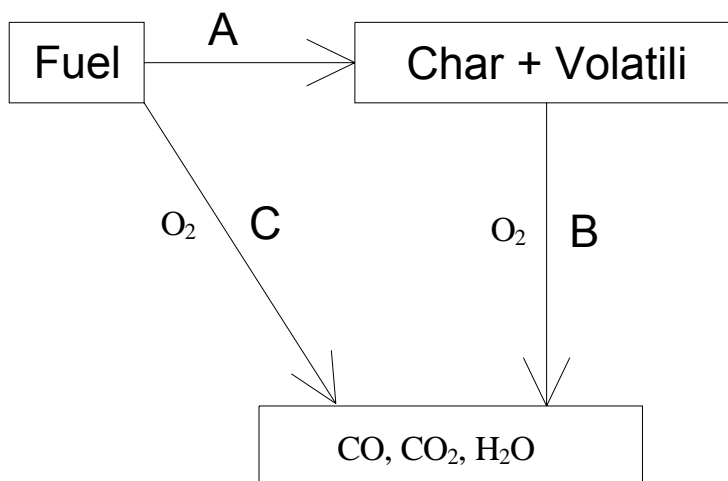
Questa rappresentazione del fenomeno è pressoché universalmente accettata: la questione dibattuta in letteratura è se i due fenomeni avvengano in serie l'uno all'altro o se i due meccanismi non siano, piuttosto, contemporanei e competitivi.

Un'altro tema di discussione riguarda gli effetti che la presenza O_2 nell'ambiente di reazione può avere sulla velocità di produzione, sulla quantità e sul tipo di volatili prodotti. Alcuni ritengono che questi effetti siano il risultato unicamente di fenomeni fisici, come la produzione di calore legata alla combustione del char e dei volatili; altri che siano legati a una vera e propria azione catalitica di O_2 nella pirolisi (tanto che in alcuni lavori si parla di pirolisi-ossidativa).

Infine, in diversi lavori si sono studiati i char prodotti da diversi fuel con differenti velocità di riscaldamento, in diverse condizioni di temperatura e in ambienti più o meno ossidanti e si è trovato che tutti questi aspetti influiscono sulla reattività del residuo.

Dall'analisi di tutti questi lavori si può arrivare a concludere che le differenze osservate nel comportamento di combustibili diversi nel corso di un determinato trattamento termico, o dello stesso combustibile in trattamenti termici diversi, siano da imputare più a una differenza nelle cinetiche intrinseche a ciascun meccanismo che ad un cambiamento nello schema del fenomeno.

Lo schema fenomenologico a cui sono riconducibili tutti i trattamenti termici in definitiva è il seguente:



in cui il cammino di reazione indicato con A è quello proprio della pirolisi mentre i meccanismi di reazione B e C, che hanno luogo solo in presenza di O₂, sono quelli che portano all'ossidazione della materia organica in fase omogenea e/o eterogenea.

In particolare il cammino di reazione C, ovvero l'ossidazione diretta del fuel, può ritenersi competitivo con i cammini di reazione A+B in serie fra di loro, in cui l'ossidazione avviene, a seguito della pirolisi, in parte in fase omogenea (volatili) e in parte in fase eterogenea (char).

Una descrizione accurata di questi fenomeni comporterebbe l'identificazione di cinetiche intrinseche spesso complesse e non adeguatamente rappresentabili con degli SFOR per ciascuno dei tre meccanismi sopra citati: non bisogna, infatti, dimenticare che si tratta di reazioni che coinvolgono una gamma vastissima di composti chimici e la cui dinamica spesso è influenzata da fenomeni di trasporto di materia e di energia (come avviene per le reazioni in fase eterogenea). Ancora peggio, questa minuziosa investigazione cinetica andrebbe ripetuta per ogni tipo di trattamento termico, con i diversi tipi di fuel e nelle diverse condizioni operative.

Senza entrare nel dettaglio dell'identificazione delle cinetiche, in fase di elaborazione del nuovo modello si è cercato di riprodurre con più accuratezza la realtà dei fenomeni attraverso l'impiego di cinetiche diverse per la fase di pirolisi e devolatilizzazione e per la fase di combustione del char.

La cinetica delle reazioni di pirolisi dipende solo dalla quantità di materiale non inerte residua nella fase solida e dalla temperatura; la cinetica delle reazioni di ossidazione del char dipende dalla quantità di materiale non inerte residua nella fase solida, dalla temperatura e dalla frazione molare di O_2 presente nell'ambiente di reazione.

Entrambe le fasi possono essere modellate sia con una singola SFOR sia con più SFOR in serie (questo per consentire di modellare i cambiamenti che intervengono nella cinetica di reazione al variare della composizione del residuo o, anche, cinetiche di reazione più complesse).

La reazione di ossidazione è ovviamente soppressa dal calcolo se l'ambiente di reazione è riducente e può anche essere fatta partire con ritardo rispetto alla reazione di devolatilizzazione. Questo perché si immagina che i volatili che si sviluppano nella pirolisi (in virtù del calore che la particella riceve per irraggiamento dalle pareti del reattore e per convezione dal gas) possano impedire all'ossigeno di raggiungere il luogo di reazione in questa fase.

3.3.5: Introduzione del profilo di temperatura e di concentrazione di O_2 interno alla particella

Una delle modifiche più importanti apportate allo schema fenomenologico del modello è consistita nel cambiare la rappresentazione della particella da puntiforme a non puntiforme.

La scelta di procedere a una discretizzazione spaziale della particella è seguita ad un tentativo di rendere ancora più accurate le predizioni del modello nel confronto con i dati sperimentali disponibili.

Questi dati (tratti dalla tesi di Linda Tomei) si riferiscono a delle prove effettuate in collaborazione fra l'Università e il centro ENEL Produzione e Ricerca di Pisa, con il DTR descritto nel Par. 2.4. Purtroppo le prove prese a riferimento sono state effettuate con un solo tipo di combustibile (carbone Kema) e con un numero limitato di condizioni operative.

All'inizio e per molto tempo nel corso dello sviluppo del modello si è mantenuta l'impostazione originale di considerare le particelle puntiformi. Da questa assunzione, infatti, conseguono una serie di utili semplificazioni nel modello. Il profilo termico interno alla particella può essere trascurato, come pure il profilo di concentrazione di O_2 e il sistema di tre equazioni differenziali ordinarie del primo ordine, che risultano dai bilanci di materia, energia e quantità di moto globali sulla particella, può essere risolto senza difficoltà facendo riferimento a uno dei "solver" predefiniti in Matlab (ad esempio ODE45).

Mediante questa versione del modello con schema della particella puntiforme, siamo già riusciti ad ottenere dei significativi miglioramenti nelle predizioni.

Se, infatti, riportiamo i grafici che risultano dalle simulazioni effettuate col modello suddetto nei casi "standard" (vale a dire con impostate condizioni operative identiche a quelle impiegate negli esperimenti con il DTR all'ENEL) si ottengono i seguenti risultati (Fig. 3.3.5.1 - 3.3.5.4):

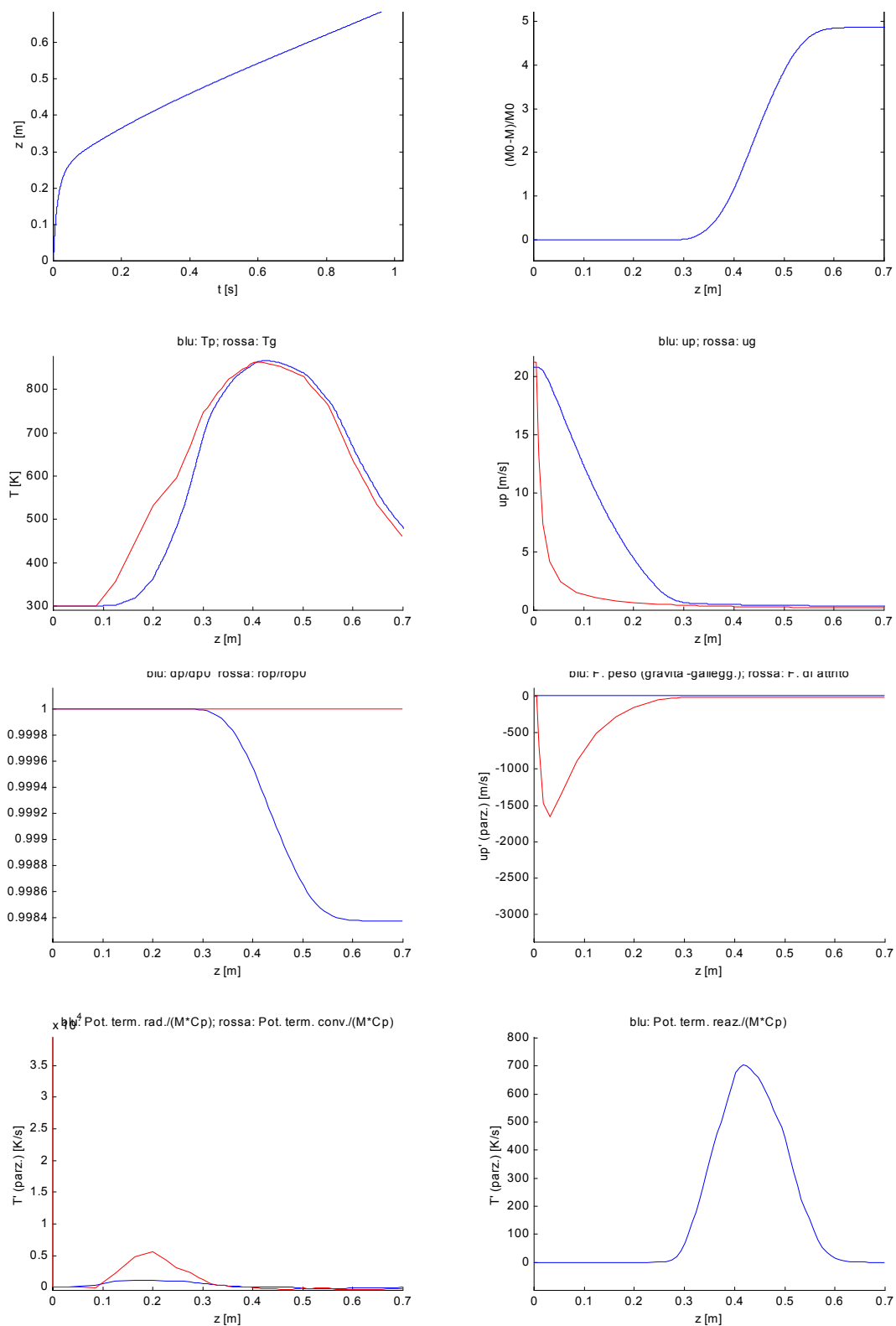


Fig. 3.3.1 Risultati della simulazione: $T_R=873$ K; $conv=0.0049$

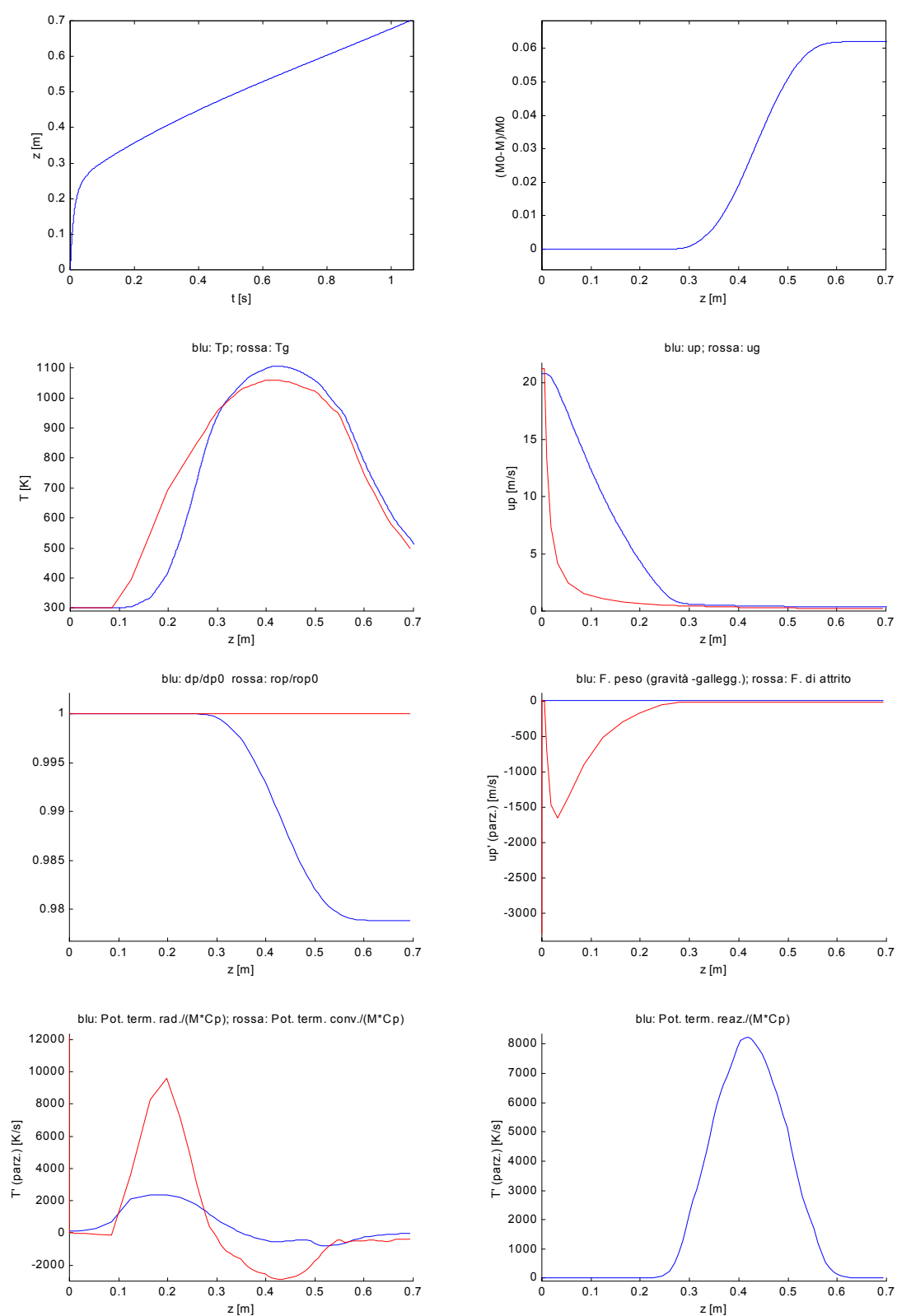


Fig. 3.3.2 Risultati della simulazione con il nuovo modello: $T_R=1073$ K; $conv=0.062$

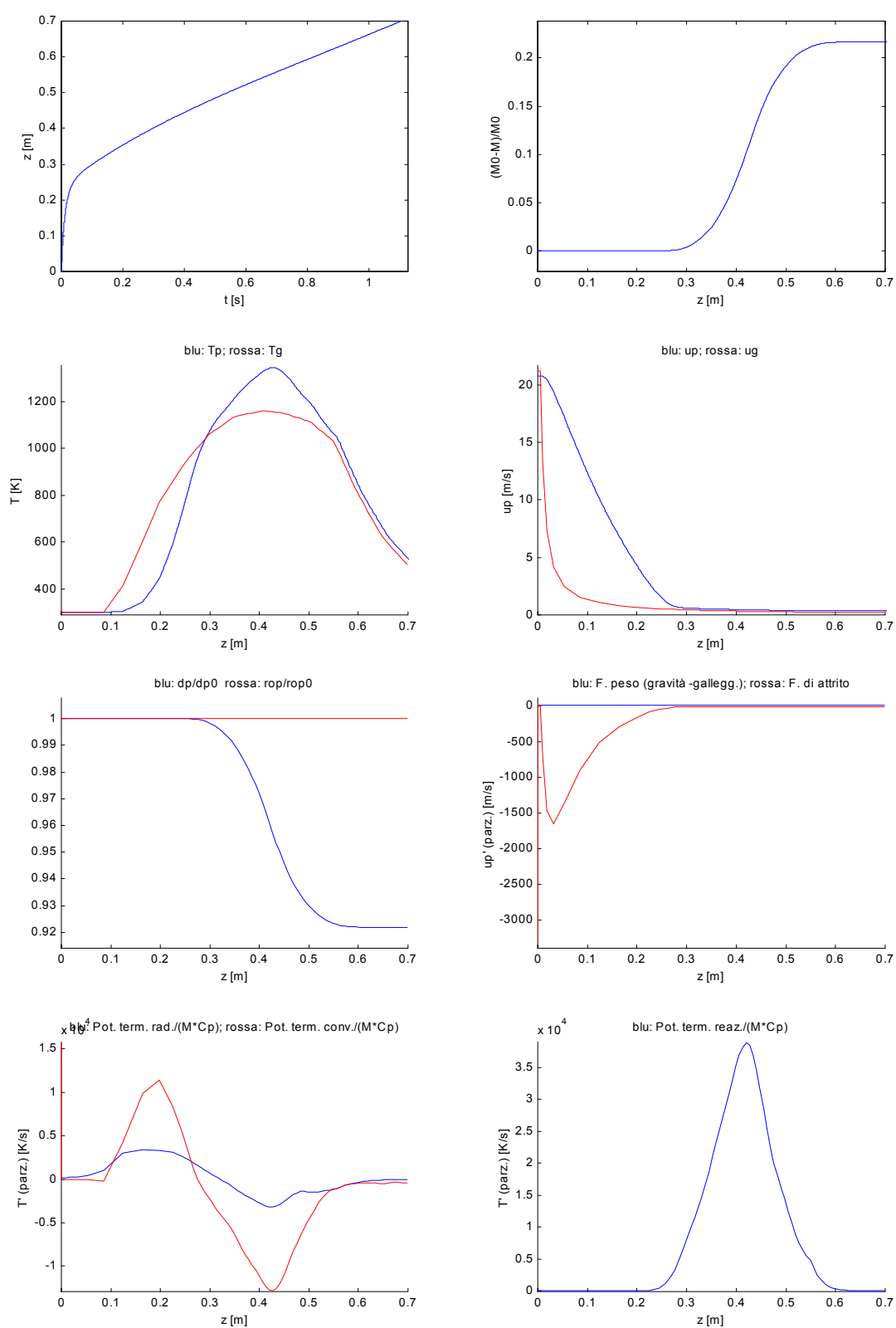


Fig. 3.3.3 Risultati della simulazione: $T_R=1173$ K; $conv=0.2166$

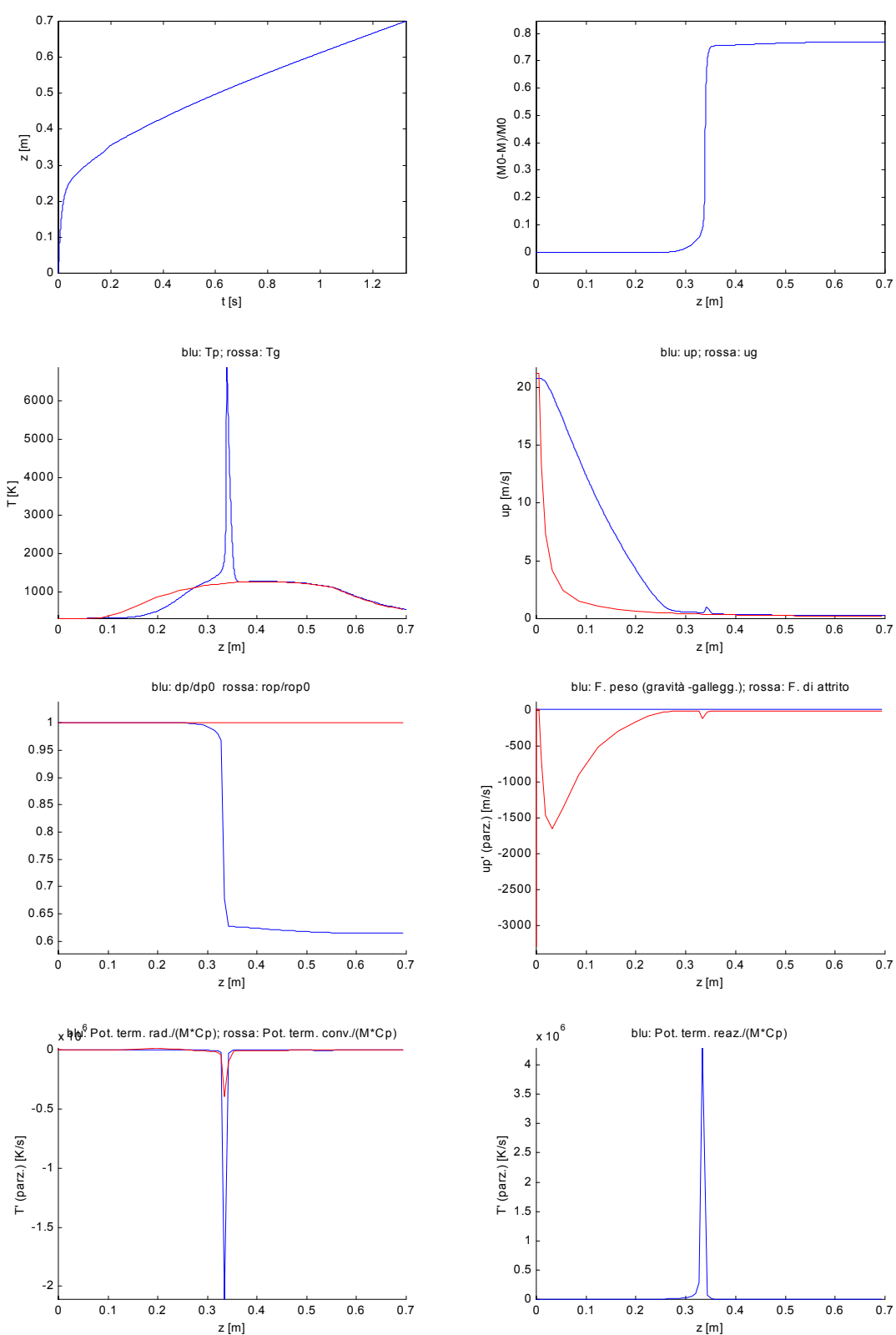


Fig. 3.3.4 Risultati della simulazione: $T_R=1273$ K; conv=0.7676

Nelle simulazioni da cui si sono ottenute le figure precedenti si sono impostate, come detto, condizioni operative identiche a quelle impiegate negli esperimenti con il DTR all'ENEL. L'unica licenza che ci siamo presi è stata quella di simulare un allungamento del DTR di 10 cm nel tratto terminale non riscaldato per consentirci di studiare una parte significativa della fase di raffreddamento della particella.

Il modello, infatti, non è attrezzato per simulare la fase di raffreddamento della particella (che continua anche a valle del DTR, ad esempio nel sampling probe) se non prolungando idealmente il tratto terminale del DTR.

Come si vede la quantità e la qualità delle informazioni restituite in output dal modello è migliorata rispetto al precedente. Il modello produce due serie di quattro figure che rappresentano:

- 1) posizione della particella nel reattore rispetto al tempo trascorso dall'ingresso (z Vs t);
- 2) conversione della particella rispetto alla posizione nel reattore ($conv$ Vs z);
- 3) temperature della particella e del gas rispetto alla posizione nel reattore (T_p e T_g Vs z);
- 4) velocità della particella e del gas rispetto alla posizione nel reattore (u_p e u_g Vs z);
- 5) d_p/d_{p0} e ρ_p/ρ_{p0} della particella rispetto alla posizione nel reattore (d_p/d_{p0} e ρ_p/ρ_{p0} Vs z);
- 6) forze di gravità e di attrito agenti sulla particella divise per la massa della stessa, rispetto a z (F_g/M e F_d/M Vs z);
- 7) potenze termiche trasferite alla particella per irraggiamento e convezione divise per la sua capacità termica, rispetto alla posizione nel reattore ($Q_{rad}/(M \cdot C_p)$ e $Q_{conv}/(M \cdot C_p)$ Vs z);
- 8) potenza termica generata dalla particella per reazione divisa per la sua capacità termica, rispetto alla posizione nel reattore ($Q_{reac}/(M \cdot C_p)$ Vs z);

Nel modello precedente ci si limitava a predire il tempo di residenza della particella, la sua conversione, la sua temperatura e la sua velocità; mancava, inoltre, la rappresentazione del profilo termico e di velocità del gas. Anche il tempo impiegato per eseguire la simulazione, a causa della scelta inopportuna di alcuni parametri di integrazione dell'integratore di Matlab ODE45 ($reltol$ e $abstol$), era decisamente esagerato (vista la relativa semplicità del modello).

In particolare il secondo gruppo di grafici fornisce informazioni molto interessanti per determinare quale dei fenomeni di scambio termico (convezione o radiazione) e quali forze influenzino in maniera predominante il comportamento della particella.

Da un esame di questi grafici si possono ricavare, ad esempio, le seguenti informazioni:

- da un esame del grafico (F_g/M & F_d/M Vs z) si evidenzia come la forza di attrito abbia una influenza di gran lunga predominante rispetto alla forza di gravità nel determinare il moto della particella;
- da un esame del grafico ($Q_{rad}/(M \cdot C_p)$ e $Q_{conv}/(M \cdot C_p)$ Vs z) si evidenzia come il profilo termico della particella sia determinato in maniera predominante dallo scambio termico convettivo piuttosto che dallo scambio termico radiativo (il cui contributo è comunque non trascurabile essendo $Q_{rad} \cong 0.0.25 \cdot Q_{conv}$);
- Il grafico ($Q_{reac}/(M \cdot C_p)$ Vs z) evidenzia l'importanza predominante della potenza termica generata per reazione rispetto a quelle scambiate per irraggiamento o convezione una volta che la reazione di combustione è “partita” ($Q_{reac} \cong 3 \div 4 \cdot Q_{conv}$).
- Il modello, inoltre, fornisce un plot di (d_p/d_{p0} e ρ_p/ρ_{p0} Vs z): per semplicità abbiamo effettuato tutte simulazioni a ρ_p costante; il modello, tuttavia, consente di effettuare simulazioni anche a d_p costante o con entrambi i parametri variabili.

Il modello predice in tutti i casi un tempo di residenza delle particelle nel DTR fra 0.8 e 1 s (se si legge t in corrispondenza di $z=0.6$ m vera lunghezza del DTR).

Per quanto riguarda la predizione sulla conversione si può vedere come il modello sia già più preciso del precedente, ma ancora non sufficientemente perfezionato.

Nella tabella seguente è riportato un raffronto fra le predizioni del modello e le risultanze degli esperimenti condotti nel DTR con carbone Kema a varie temperature (tratte dalla tesi di Linda Tomei):

TR (K)	873	1073	1173	1273
conversioni sperimentali (%)	5	38.71	42.42	63.46
conversioni predette (%)	0.49	6.2	21.66	76.76

Tab. 3.3.2: Risultati sperimentali (Tesi Tomei Linda) e previsioni del modello “puntiforme”

Come si vede il modello predice delle conversioni “scarse” per le T_R più basse e un aumento molto più deciso della conversione passando da 1173 K a 1273 K.

Dalle figure si vede come in questo intervallo di T_R si abbia un deciso incremento della velocità di combustione della particella con un picco di T_p evidentissimo nel caso a $T_R=1273$ K.

Il comportamento sperimentale del carbone Kema sembra invece suggerire che la reazione “parta” a T_R più basse (fra 873 e 1073 K) ma che presenti in seguito un andamento più “tranquillo”.

Conoscendo l'espressione cinetica impiegata dal modello, verrebbe da pensare che si stia impiegando un fattore di frequenza (A) troppo basso (da cui il comportamento poco reattivo alle basse T_R) e una energia di attivazione (E_{att}) troppo bassa (da cui la reattività molto più accentuata quando T_R cresce).

D'altra parte i parametri cinetici impiegati sono stati ricavati da un'elaborazione di dati (dM/dt), (dT/dt) ottenuti in TGA. Per questa analisi è stata sviluppata una funzione Matlab molto semplice (**cin**) che acquisisce direttamente i dati TGA (da un file di testo) e avvalendosi di una interfaccia grafica richiede all'utente di definire l'intervallo in cui interessa valutare A e E_{att} su di un grafico conversione-temperatura (volendo identificare una cinetica SFOR occorrerà identificare un tratto in cui si ha all'incirca una sigmoide) o su di un grafico $\ln(dM/dT)$ Vs $1/T$ (che per una cinetica di tipo Arrhenius deve essere circa una retta). I parametri cinetici in questione sono:

$A=3265.7$ [$\text{Pa}^{-0.6}\cdot\text{s}^{-1}$]	$E_{att}=80.881\cdot 10^6$ [J/kmol]	combustione diretta del carbone Kema
--	---	---

A questo proposito c'è da aggiungere che la principale ragione dell'inaccuratezza delle predizioni del vecchio modello risiedeva appunto in un errore nella determinazione dei parametri cinetici. Nel vecchio modello si impiegavano, infatti, un fattore di frequenza e un energia di attivazione molto più alte ($A=1.28\cdot 10^{10}$ (s^{-1}) e $E_{att}=171\cdot 10^6$ (J/(kmol*K))). Inoltre, il valore del calore di reazione impiegato nel vecchio modello ($\Delta H_r=2\cdot 10^6$ J/kg) è di circa un ordine di grandezza inferiore a quello che si ricava dall'analisi della letteratura per un carbone.

Poiché uno degli obbiettivi del modello é appunto quello di verificare la possibilità di impiegare parametri cinetici ottenuti dall'analisi TGA per la predizione del comportamento osservato nel trattamento termico di un combustibile secondario con il DTR; e dal

momento che i parametri cinetici utilizzati sono stati ottenuti da dati TGA, mediante una procedura verso la quale non vediamo il motivo di non nutrire confidenza; abbiamo preferito provare a pensare ad altri interventi (che non fossero un semplice cambiamento dei parametri cinetici) per rendere l'andamento della reattività del carbone prevista dalle simulazioni più vicina a quella osservata negli esperimenti.

A questo proposito abbiamo elaborato diverse ipotesi:

1. Abbiamo pensato che le equazioni di trasporto di calore (per irraggiamento e convezione) impiegate nel modello potessero essere sbagliate, determinando un riscaldamento delle particelle troppo lento nella prima porzione del reattore (e, di conseguenza, un ritardo nella partenza della reazione nei casi a T_R più bassa) e un raffreddamento troppo lento delle particelle nella porzione terminale (e, conseguentemente, una dispersione più lenta del calore prodotto per reazione e un prolungamento della reazione nei casi a T_R più elevata). In questo caso si tratterebbe essenzialmente di un problema di condizioni al contorno della reazione che determina, però, dinamiche di reazione differenti. Per investigare questa possibilità, abbiamo inserito nel modello il parametro $parConv$ che va a moltiplicare il coefficiente di trasporto termico convettivo (che, come abbiamo visto, fornisce il maggiore contributo al riscaldamento della particella).
2. Alternativamente abbiamo pensato che assumere la particella puntiforme, con tutta la sua massa alla stessa temperatura e con la stessa concentrazione di O_2 in ogni punto, determinava certamente una sovrastima della reattività: le condizioni favorevoli all'avvio della reazione, infatti, si instaurano nello stesso momento in ogni punto della particella e la reazione è diffusa in tutta la massa.

D'altra parte uno schema della particella "a strati" può spiegare anche la maggiore reattività osservata nelle particelle a T_R inferiori.

La presenza di un profilo termico e di concentrazione di O_2 fra gli strati, infatti, favorisce un avvio precoce della reazione nello strato più esterno. Questo perché nella fase di riscaldamento della particella, e in presenza di una dinamica di trasferimento del calore verso gli strati interni non infinitamente veloce, la potenza termica scambiata con l'esterno si accumula in una certa misura nello strato esterno. Quindi, il calore ricevuto dall'esterno contribuisce all'aumento della temperatura dello strato esterno in ragione della capacità termica di questo strato, e non di tutta la particella: questo determina una dinamica di riscaldamento più veloce e un avvio precoce della reazione in questo strato

e spiega la maggiore reattività della particella quando le condizioni di riscaldamento sono più blande.

La dinamica di riscaldamento del successivo strato (più interno) della particella dipende, quindi, dal bilancio termico sullo strato superficiale, e non dalle dinamiche di scambio termico della particella con l'esterno. Si ha così anche con le dinamiche di riscaldamento di tutti gli strati più interni della particella le quali dipendono dal bilancio termico sullo strato immediatamente più esterno.

Se si rinuncia a considerare la particella puntiforme bisogna considerare, inoltre, anche il trasporto di O_2 interno alla particella, dal quale dipende la reattività degli strati più interni. Considerare il trasporto di O_2 solo esternamente alla particella non porta un miglioramento delle predizioni del modello: infatti, l'introduzione di una resistenza al trasporto di un reagente rallenta la reazione non solo nelle situazioni in cui il modello predice una reattività eccessiva, ma anche in quelle in cui il modello predice una reattività inferiore a quella rilevata sperimentalmente.

Il modello, dunque, si complica parecchio: l'equazione di bilancio termico globale sulla particella serve solo per fornire le condizioni al contorno del bilancio termico interno e questo comprende almeno una variabile spaziale indipendente (la coordinata radiale).

Di nuovo siamo di fronte a un'equazione differenziale alle derivate parziali la cui impostazione a livello numerico su Matlab è particolarmente difficile.

Per ovviare a questo problema si è pensato di procedere a una discretizzazione delle equazioni del modello e di trovarne una soluzione numerica senza far ricorso agli integratori della ODE Suite di Matlab. I dettagli di questo lavoro si possono trovare nel Par. 3.4.

A parte questo, questa versione non perfezionata del modello è estremamente veloce nelle simulazioni e consente già di modificare un gran numero di parametri sia relativi alle condizioni operative che al design dell'apparecchiatura. I risultati delle prove che si sono effettuate variando d_{p0} , $G1$, Zx_1 , Zx_2 , T_{ing} e xO_2 si possono trovare nell'Appendice 2.

Questi risultati ci sono stati utili per verificare la capacità del modello di simulare condizioni "nuove" (per le quali non disponevamo neppure di un termine di confronto sperimentale) e decidere se le predizioni del modello variavano qualitativamente secondo il buon senso al variare dei parametri.

In particolare i risultati delle simulazioni al variare di d_{p0} hanno contribuito in maniera determinante alla decisione di cambiare lo schema della particella da puntiforme a non puntiforme. All'aumentare di d_{p0} , infatti, il modello prediceva un marcato aumento di reattività che era possibile interpretare solo come un errore nello schema puntiforme delle particelle che portava, nelle particelle più grandi, a un'esplosione di reattività.

3.3.6: Introduzione di parametri “modellistici”

L'esigenza di introdurre nel modello un certo numero di parametri non direttamente collegati a una variazione di condizioni operative, del tipo di fuel o di geometria del reattore, in parte è dipesa dall'aver rinunciato ad impiegare gli integratori di Matlab, in parte è stata dettata dalla volontà di rappresentare i fenomeni con un grado maggiore di dettaglio. I parametri, per così dire, “modellistici” che abbiamo introdotto sono:

nst	numero di strati della particella (discretizzazione spaziale)
zspan	lunghezza max percorsa dalla particella nel DTR in uno step di calcolo (da cui si calcola la durata min e max dello step: discretizzazione temporale)
b1	parametro che stabilisce come la conversione influenza il diametro e la densità della particella
xdev	frazione di massa residua in fase solida a cui comincia l'ossidazione del char (stabilisce il “ritardo” in termini di conversione della reazione di ossidazione del char rispetto alla reazione di devolatilizzazione)
Tf [K]	Temperatura di fiamma nella combustione dei volatili
parComb	parametro di combustione (stabilisce la frazione del calore generato dalla combustione dei volatili che è ceduto “indietro” alla particella)
parDif	parametro moltiplicativo della diffusività efficace di O_2 internamente alla particella
parConv	parametro moltiplicativo del coefficiente di trasporto termico convettivo
parCond	parametro moltiplicativo della conducibilità termica del solido

Tab. 3.3.3: Parametri “modellistici”

Per la discussione di nst e zspan si rimanda al paragrafo 3.4.4 (dove viene discussa la discretizzazione sia spaziale che temporale impiegata nel modello) e al Par. 3.4.5.

Per la discussione di tutti gli altri parametri del modello si rimanda al Par. 3.4.5.

3.4: Ipotesi ed equazioni del modello attuale

Un qualsiasi processo di trattamento termico di un materiale organico in un apparecchiatura a letto trascinato come il DTR, si può schematizzare come segue:

1. moto di una particella di piccole dimensioni (che noi abbiamo assunto di forma sferica) in un gas, sottoposta all'azione della forza peso e della forza di attrito
2. riscaldamento della particella per irraggiamento (dalle pareti del reattore) e convezione (dal gas)
3. pirolisi del materiale organico non inerte a seguito del riscaldamento e sviluppo dei volatili dai pori della particella
4. se l'ambiente di reazione è ossidante: combustione dei volatili esternamente alla particella e cessione alla particella di parte del calore generato
5. se l'ambiente di reazione è ossidante: diffusione di O_2 nei pori della particella (che può seguire o essere contemporanea alla pirolisi) e combustione del materiale organico non inerte residuo in fase solida (char) con sviluppo di calore in seno alla particella

Il primi due punti di questo schema sono influenzati in maniera determinante dalla termo-fluidodinamica del gas mentre i restanti tre (due dei quali sono presenti solo se l'ambiente di reazione è ossidante) sono determinati, per una particella fatta "a strati" come nella nostra schematizzazione, dal bilancio termico e di materia sugli strati.

3.4.1: Termo-fluidodinamica del gas

Del modo in cui si è stimato il profilo termico del gas al variare delle condizioni operative si è detto diffusamente nel Par. 3.3.3. Vogliamo adesso discutere di come si è valutato il profilo di velocità del gas, il coefficiente di scambio termico convettivo e l'irraggiamento della particella al variare della posizione nel reattore.

L'unica componente della velocità del gas interessante (e quella di gran lunga prevalente dopo che il flusso del gas si è sviluppato) è quella assiale in quanto si assume che non vi sia dispersione radiale delle particelle. La velocità assiale del gas è ricavata facendo riferimento alla **teoria dei getti circolari**.

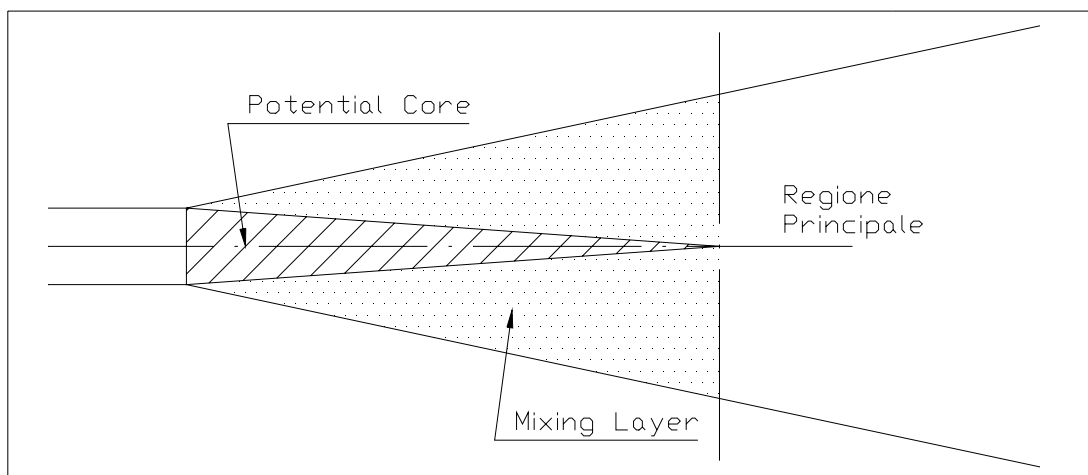
Un getto circolare si forma quando un fluido fuoriesce da un tubo o un ugello avente sezione circolare.

Per portate ridotte e diametri dell'ugello molto piccoli, quali si hanno nel DTR, il getto si considera laminare allo sbocco ma diviene turbolento a breve distanza da questo.

La teoria sarebbe valida solo per getti non confinati: tuttavia, poiché il diametro del getto proveniente dal capillare di iniezione è piccolo rispetto al diametro del DTR, si può assumere che sia ugualmente valida anche in queste condizioni.

Si distinguono tre regioni nel getto:

- il Potential Core: è una regione il cui diametro va progressivamente riducendosi e in cui la velocità del fluido del getto è costante e uguale a quella di uscita.
- il Mixing Layer: è la regione in cui il fluido del getto si miscela al fluido circostante accelerandolo e corrispondentemente riducendo la sua velocità.
- la Regione Principale: in cui il flusso è completamente sviluppato



La lunghezza del Potential Core va dalle 7 alle 10 volte il diametro dell'ugello mentre nella Regione Principale L'espressione della velocità è data da:

$$v = \frac{v_0}{0.16 \cdot z^* - 1.5} \cdot \exp\left(-k \cdot v \cdot \left(\frac{r}{z}\right)^2\right); \quad z^* = \frac{z}{Dt};$$

dove r è la distanza dall'asse del getto.

Poichè a noi interessa solo la velocità sull'asse $\Rightarrow r=0$ e l'espressione della velocità si riduce a:

$$v = \frac{v_0}{0.16 \cdot z^{-1.5}} \cong v_0 \cdot \frac{6.13 \cdot Dt}{z};$$

dove Dt è il diametro del capillare di iniezione. In definitiva la velocità del gas sull'asse del DTR si riduce in maniera inversamente proporzionale a z (dopo un piccolo tratto in cui resta costante).

Il coefficiente di scambio termico convettivo h_c è stato ricavato da una correlazione empirica valida per la convezione forzata di particelle sferiche immerse in un fluido:

$$Nu = 2 + 0.69 \cdot Re^{0.5} \cdot Pr^{0.33}; \quad Re = \frac{\rho_g \cdot |u_g - u_p| \cdot d_p}{\mu_g}; \quad Pr = \frac{C_{p_g} \cdot \mu_g}{k_g}; \quad Nu = \frac{h_c \cdot d_p}{k_g}$$

$$\Rightarrow \frac{dQ_{conv}}{dt} = h_c \cdot A_p \cdot (T_g - T_p) = h_c \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (T_g - T_p)$$

Utilizzando questa relazione il valore di h_c varia, come è naturale, con la temperatura del film di gas attraverso cui avviene lo scambio termico (con la quale variano ρ_g e μ_g), con il diametro della particella d_p e, soprattutto, con la velocità relativa fra gas e particella.

Poiché le particelle rallentano all'inizio più lentamente del gas (a causa della loro maggiore inerzia) tale velocità relativa risulta, nei primi tratti del DTR, tutt'altro che trascurabile.

I valori di h_c che risultano dalla correlazione proposta eccedono di molto il valore costante di $20 \text{ kcal}/(\text{hr m}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$ impiegato nel modello originale, specie nei primi tratti del DTR: ad esempio il coefficiente di scambio termico convettivo calcolato a 1173 K varia indicativamente da $2130 \div 1290 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) = 1830 \div 1110 \text{ kcal}/(\text{hr} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ dall'ingresso all'uscita del DTR. Ne consegue che il fenomeno predominante nello scambio termico non risulta più lo scambio termico per irraggiamento ma lo scambio termico convettivo.

L'irraggiamento della particella è valutato considerando che la particella nel suo moto all'interno del DTR "vede" le diverse porzioni del reattore sottese a un angolo solido variabile. La temperatura del "corpo" che irradia la particella deve essere stimata come un valore medio fra le temperature di tutti i corpi circostanti. Si ha:

$$\frac{dQ_{rad}}{dt} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A_p \cdot (rag - T_p^4) = \sigma \cdot \varepsilon \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot (rag - T_p^4)$$

E la temperatura "media" $rag [K^4]$ è stimata come:

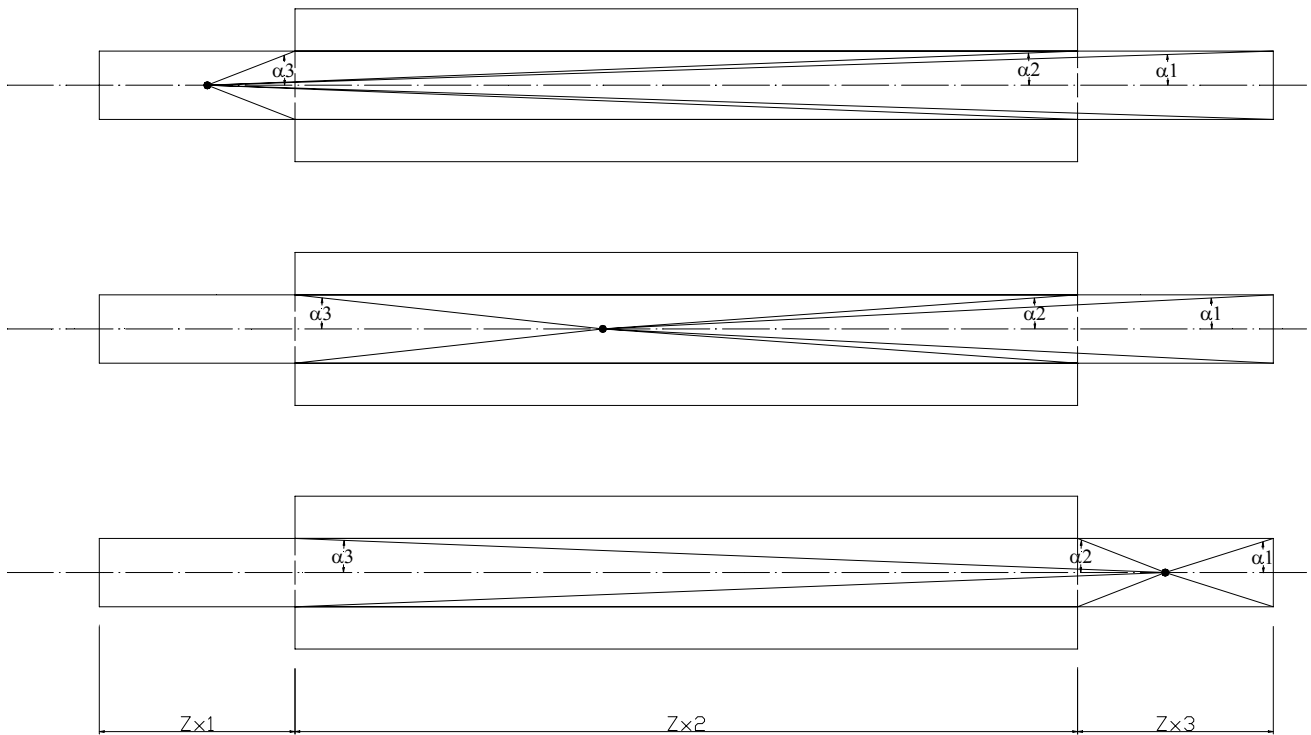


Fig. 3.4.1: schematizzazione del moto della particella nel DTR e degli angoli solidi sottesi ai diversi corpi che la irradiano.

Da ciò si ha la seguente stima del parametro rag (come media pesata delle temperature dei corpi che irradiano la particella elevate alla quarta potenza):

$$0 \leq Z < Z_{x_1} \Rightarrow rag = \left((\pi - \alpha_3) \cdot T_{ing}^4 + (\alpha_3 - \alpha_2) \cdot T_R^4 + (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \frac{(T_g^4 + T_{amb}^4)}{2} + \alpha_1 \cdot T_{amb}^4 \right) / \pi$$

$$\alpha_1 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z_{tot} - Z)} \right); \quad \alpha_2 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z_{tot} - Z - Z_{x_3})} \right); \quad \alpha_3 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z_{x_1} - Z)} \right)$$

$$Z_{x_1} \leq Z < Z_{x_2} \Rightarrow rag = \left(\alpha_3 \cdot T_{ing}^4 + (\pi - \alpha_3 - \alpha_2) \cdot T_R^4 + (\alpha_2 - \alpha_1) \cdot \frac{(T_g^4 + T_{amb}^4)}{2} + \alpha_1 \cdot T_{amb}^4 \right) / \pi$$

$$\alpha_1 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z_{tot} - Z)} \right); \quad \alpha_2 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z_{tot} - Z - Z_{x_3})} \right); \quad \alpha_3 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z - Z_{x_1})} \right);$$

$$Z_{x_2} \leq Z < Z_{x_3} \Rightarrow rag = \left((\pi - \alpha_1 - \alpha_2) \cdot \frac{(T_g^4 + T_{amb}^4)}{2} + (\alpha_2 - \alpha_3) \cdot T_R^4 + \alpha_3 \cdot T_{ing}^4 + \alpha_1 \cdot T_{amb}^4 \right) / \pi$$

$$\alpha_1 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z_{tot} - Z)} \right); \quad \alpha_2 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z + Z_{x_3} - Z_{tot})} \right); \quad \alpha_3 = tg^{-1} \left(\frac{Df}{2 \cdot (Z - Z_{x_1})} \right)$$

3.4.2: Bilancio di massa sugli strati della particella

In un modello della particella a strati occorre valutare gli scambi termici e di materia fra gli strati oltre che i termini di scomparsa di materia e di generazione e di calore per reazione. Nel modello si assume che il flusso dei volatili e dei prodotti di combustione avvenga in pratica senza incontrare resistenze.

In realtà, l'analisi ottica dei fenomeni che avvengono nel corso del riscaldamento molto rapido di particelle sospese in un campo magnetico e l'analisi micrografica dei residui dei trattamenti termici dimostrano che le resistenze incontrate dal flusso dei volatili e dei prodotti di combustione non sono trascurabili (specie se le velocità di riscaldamento sono molto elevate): si trovano, infatti, esempi di particelle, in particolare di certi materiali, che si gonfiano e si frantumano sottoposte alla pressione interna dei volatili che si formano con il riscaldamento repentino del campione.

D'altra parte, prendere in considerazione questa resistenza potrebbe servire solo se volessimo sviluppare un modello predittivo dei cambiamenti morfologici della particella o se volessimo considerarne gli effetti sull'equilibrio e sulla composizione dei prodotti di reazione: tutto questo, fortunatamente, esula dagli obbiettivi di questo modello.

Al fine di valutare la resistenza che il flusso convettivo di volatili oppone alla diffusione di O_2 all'interno dei pori della particella abbiamo ritenuto fosse sufficiente introdurre nel modello il parametro x_{dev} : questo stabilisce la frazione in massa del residuo in fase solida alla quale comincia la diffusione di O_2 all'interno dei pori (e la reazione di ossidazione del residuo).

Si suppone, cioè, che all'inizio (finché la massa residua della particella non è $x_{dev} \cdot M_0$) il flusso convettivo dei volatili sia tale da impedire la diffusione di O_2 all'interno dei pori: in seguito la diffusione di O_2 nei pori risulta indisturbata dal flusso di volatili e avviene come in un film stagnante.

Si suppone anche che, in ambiente di reazione ossidante, i volatili si sviluppino e brucino fuori dai pori della particella, con cinetica istantanea, e cedendo parte del calore prodotto alla particella.

Per valutare con precisione questo effetto occorrerebbe studiare attentamente la pirolisi stabilendone con precisione gli effetti termici; definire la composizione e la cinetica di combustione dei volatili considerandone la contro-diffusione con O_2 ; infine valutare il flusso termico che si determina dal gas verso la particella.

Noi abbiamo ritenuto che bastasse stimare questo flusso termico sulla base di un meccanismo di trasporto "tipo irraggiamento" e di due parametri: la temperatura di fiamma nella combustione dei volatili (T_f) e il parametro $parComb$ (che rappresenta la frazione del calore così stimato che ritorna alla particella).

La velocità di reazione in ciascuno strato delle particelle è espressa con due cinetiche globali, apparenti, del primo ordine rispetto alla quantità di materiale organico non convertito. La cinetica della reazione di ossidazione è anche di ordine n rispetto alla pressione parziale di O₂:

$$\frac{dM_i}{dt} = -A_{1,i} \cdot e^{\frac{-E_{att1,i}}{R \cdot T_i}} \cdot (M_i - M_{fin}) \cdot P_{O_2,i}^n - A_{2,i} \cdot e^{\frac{-E_{att2,i}}{R \cdot T_i}} \cdot (M_i - M_{fin})$$

$$M = M_0 \cdot x; \quad M_{fin} = M_0 \cdot x_{fin}; \quad P_{O_2,i}^n = P_g^n \cdot x_{O_2,i}^n;$$

$$\frac{dM_i}{dt} = M_0 \cdot \frac{dx_i}{dt}; \quad (M_i - M_{fin}) = M_0 \cdot (x_i - x_{fin}) \Rightarrow$$

$$\frac{dx_i}{dt} = -A_{1,i} \cdot e^{\frac{-E_{att1,i}}{R \cdot T_i}} \cdot (x_i - x_{fin1}) \cdot P_g^n \cdot x_{O_2,i}^n - A_{2,i} \cdot e^{\frac{-E_{att2,i}}{R \cdot T_i}} \cdot (x_i - x_{fin2}) = \frac{dx_{1,i}}{dt} + \frac{dx_{2,i}}{dt}$$

In questa espressione cinetica x rappresenta la frazione in massa del campione rimasta nella fase solida (materia organica non convertita e ceneri). I parametri cinetici (A e E_{att}), sia della reazione di combustione che della reazione di pirolisi, dipendono dalla conversione x_i raggiunta nello strato e possono cambiare nel corso della simulazione. Anche la pressione parziale di O₂ (P_{O2}) dipende, ovviamente, dallo strato in cui ci si trova (da cui dipende x_{O2}) e dalla pressione assoluta del gas P_g [Pa].

Il modello consente di definire valori iniziali di x anche diversi da 1 (parametro x₀). Settando x₀<1 si suppone di trattare nel DTR non un materiale tal quale ma un materiale che ha già subito un trattamento termico (convertendo per 1-x₀). Questo consente di verificare se i parametri cinetici ottenuti per il tal quale sarebbero applicabili anche per il char posto di indicare che questo parte da conversione non nulla.

Nel modello, inoltre si suppone che lo sviluppo dei volatili possa determinare un flusso convettivo nei pori della particella tale da allontanare O₂ ed inibire inizialmente la reazione di ossidazione del char. Mediante il parametro xdev si può indicare la frazione di massa del campione iniziale a cui si vuole far partire la reazione di ossidazione.

Infine, è possibile impostare una temperatura (T_{ign} [K]), ricavata dall'osservazione dei dati TGA alla quale si suppone che inizi l'ossidazione del char: prima che lo strato raggiunga questa temperatura la reazione di ossidazione nello strato è inibita.

La massa di materia organica convertita si può ricavare considerando che la frazione in massa del campione che rimane nella fase solida quando la conversione è completa è x_{fin} da cui:

$$M_0 \cdot (1 - x) = \text{massa perduta} = M_{conv} \cdot (1 - x_{fin}) \Rightarrow M_{conv} = \frac{M_0 \cdot (1 - x)}{(1 - x_{fin})};$$

$$M_{ash} = M_{conv} \cdot x_{fin} = \frac{M_0 \cdot (1 - x)}{(1 - x_{fin})} \cdot x_{fin}; \quad M_{non\ ash} = M_0 \cdot x - M_{ash} = M_0 \cdot x - \frac{M_0 \cdot (1 - x)}{(1 - x_{fin})} \cdot x_{fin};$$

Se si ammette che le particelle siano di forma sferica e che la reazione avvenga solo sulla superficie esterna della particella (modello Shrinking Core) si ha:

$$\rho_p(x) = \frac{M_0 \cdot x}{\left(M_0 \cdot x - \frac{M_0 \cdot (1 - x)}{(1 - x_{fin})} \cdot x_{fin} \right) \frac{1}{\rho_{p0}} + \frac{\frac{M_0 \cdot (1 - x)}{(1 - x_{fin})} \cdot x_{fin}}{\rho_{ash}}}; \quad d_p(x) = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot M_0 \cdot x}{\pi \cdot \rho_p(x)}};$$

da cui si vede che se $\rho_{ash} = \rho_{p0}$ si ha $\rho_p(x) = \rho_{p0} = \text{cost.}$ In generale si osserva che all'aumentare della conversione cambiano la densità apparente e il diametro delle particelle, per cui si ha $\rho_{ash} \neq \rho_{p0}$.

Se la reazione non avviene solo sulla superficie della particella ma anche all'interno dei pori occorre valutare la velocità di diffusione di O_2 nei pori. Un parametro utile per determinare questa velocità è il grado di vuoto ε delle particelle. Il grado di vuoto è definito come:

$$\varepsilon = \frac{\text{volume vuoto}}{\text{volume della particella}};$$

se si considera l'espressione del volume vuoto di una particella in coordinate sferiche si ha:

$$V \cdot \varepsilon = \int_0^R \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \varepsilon \cdot r \cdot \cos \phi \cdot d\theta \cdot r \cdot d\phi \cdot dr = \int_0^R \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} r^2 \cdot \varepsilon \cdot \cos \phi \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot dr = \int_0^R 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon \cdot dr$$

da cui si vede che l'area di passaggio dei pori a un raggio r nella sfera si può porre pari a $4\pi r^2 \varepsilon$. Tale area di passaggio sarà data dalla somma delle aree di n_p pori con una certa distribuzione dimensionale.

In un modello non Shrinking Core la variazione di densità delle particelle con la conversione si ha non solo per la differente densità delle ceneri e del materiale organico non convertito, ma anche perché la conversione fa aumentare il grado di vuoto. Si ha:

$$\rho_p(x) = \frac{M_0 \cdot x}{\frac{\left(M_0 \cdot x - \frac{M_0 \cdot (1-x)}{(1-x_{fin})} \cdot x_{fin} \right)}{\rho_{non\ ash} \cdot (1-\varepsilon_{non\ ash}(x)) + \rho_g \cdot \varepsilon_{non\ ash}(x)} + \frac{\frac{M_0 \cdot (1-x)}{(1-x_{fin})} \cdot x_{fin}}{\rho_{ash} \cdot (1-\varepsilon_{ash}(x)) + \rho_g \cdot \varepsilon_{ash}(x)}};$$

$$\begin{aligned} Se: \quad & \rho_{non\ ash} \cong \rho_{ash} \cong \rho_s; \quad \varepsilon_{non\ ash}(x) \cong \varepsilon_{ash}(x) \cong \varepsilon_s(x); \\ & \rho_{non\ ash} \cdot (1-\varepsilon_{non\ ash}(x)) + \rho_g \cdot \varepsilon_{non\ ash}(x) \cong \rho_{non\ ash} \cdot (1-\varepsilon_{non\ ash}(x)); \\ & \rho_{ash} \cdot (1-\varepsilon_{ash}(x)) + \rho_g \cdot \varepsilon_{ash}(x) \cong \rho_{ash} \cdot (1-\varepsilon_{ash}(x)); \end{aligned}$$

$$\rho_p(x) = \rho_s \cdot (1-\varepsilon_s(x));$$

Poiché abbiamo posto nel modello:

$$\rho_p(x) = \rho_{p0} \cdot \left(\frac{M}{M_0} \right)^{b1} = \rho_{p0} \cdot x^{b1} \cong \rho_s \cdot (1-\varepsilon_0) \cdot x^{b1};$$

$$\varepsilon(x) = \varepsilon_0 \cdot (1+f(x)); \Rightarrow \rho_p(x) = \rho_s \cdot (1-\varepsilon_0) \cdot x^{b1} = \rho_s \cdot (1-\varepsilon_0 \cdot (1+f(x))) \Rightarrow f(x) = \frac{(1-\varepsilon_0) \cdot (1-x^{b1})}{\varepsilon_0} \Rightarrow$$

$$\varepsilon(x) = 1 - (1-\varepsilon_0) \cdot x^{b1};$$

Quest'area di passaggio risulta dalla somma delle aree dei singoli pori dello strato i cui diametri sono caratterizzati da una certa distribuzione dimensionale (eventualmente funzione della posizione nella particella e della conversione nello strato). Se si considera la densità superficiale di pori (N°pori/m²) costante su tutti gli strati, si ha:

$$A_{pass}(r, x) = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon(x) = N_p(r, x) \cdot \sum_i f_i(r, x) \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2 = N_p(r, x) \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_{med}^2$$

$$N_p(r, x) = N_{p0}(R) \cdot (1+f_1(x)) \cdot \frac{r^2}{R^2}; \Rightarrow$$

$$\frac{\pi}{4} \cdot d_{med}^2 = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon(x)}{N_{p0}(R) \cdot (1 + f_1(x)) \cdot \frac{r^2}{R^2}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot (1 - (1 - \varepsilon_0) \cdot x^{b1})}{N_{p0}(R) \cdot (1 + f_1(x))} = \frac{1 - (1 - \varepsilon_0) \cdot x^{b1}}{\rho_{pori} \cdot (1 + f_1(x))};$$

Se si suppone che il numero dei pori non aumenti con la conversione ($\Rightarrow f_1(x)=0$) si ha:

$$d_{med} = \sqrt{\frac{4 \cdot (1 - (1 - \varepsilon_0) \cdot x^{b1})}{\pi \cdot \rho_{pori}}}$$

Questo valore di d_{med} è ottenuto nell'ipotesi che la densità di pori ($\rho_{pori}=N^{\circ}pori/m^2$) rimanga costante su tutte le superfici degli strati al variare di r .

Il calcolo del diametro medio dei pori è utile per determinare la diffusività efficace di O_2 all'interno dei pori che risulta l'inverso della somma delle resistenze che si oppongono alla diffusione di O_2 in un gas libero e in un canale molto stretto come un poro (il cui diametro ha dimensioni paragonabili a quelle del cammino libero medio delle molecole del gas: diffusione alla Knudsen).

Detto D_{AB} il coefficiente di diffusività di un componente gassoso A in B nel gas libero e detto D_k il coefficiente di diffusività di A alla "Knudsen", si ha che il coefficiente di diffusività effettivo si può scrivere:

$$D_{AB} = \frac{4.3 \cdot 10^{-4} \cdot T_g^{1.5} \cdot \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{0.5}}{P_g \cdot (V_A^{0.33} + V_B^{0.33})^2} = D_0 \cdot \left(\frac{P_0}{P_g} \right) \cdot \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{1.5};$$

$$D_k = \frac{d_{med}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}; \quad D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1}$$

con T_g (temperatura del gas) [K], M_A e M_B (pesi molecolari) [kg/kmol], V_A e V_B (volumi molecolari) [$m^3/kmol(liq.)$] (0.0256 e 0.0299 per O_2 e aria), P_g (pressione gas) [Pa], D_{AB} [m^2/s]; D_0 è la diffusività di O_2 alla temperatura T_0 e alla pressione P_0 , d_{med} (diametro medio dei pori) [m], R (costante universale dei gas perfetti) [J/(mol*K)], M (peso molecolare del componente che diffonde), T (temperatura dello strato) [K], D_k [m^2/s]; ε (grado di vuoto della particella) [], τ (tortuosità: in genere da 2 a 6) [].

A questo punto, noto il grado di vuoto iniziale ε_0 e la densità superficiale di pori ρ_{pori} , si può calcolare il diametro medio dei pori d_{med} , l'area di passaggio disponibile per la diffusione del gas e il valore efficace della diffusività di O_2 al variare del raggio r e della “conversione” $(1-x)$ in ogni strato della particella.

Per valutare il flusso molare di O_2 sulla superficie della particella si può usare la relazione di trasporto convettivo (convezione forzata) per particelle sferiche:

$$Sh = 2 + 0.69 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{0.33}; \quad Re = \frac{\rho_g \cdot |u_g - u_p| \cdot d_p}{\mu_g}; \quad Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot D_g}; \quad Sh = \frac{h_d \cdot d_p}{D_g}$$

h_d (coefficiente di trasporto convettivo) [m/s]. Il flusso molare di O_2 sulla superficie della particella si può scrivere:

$$N_{O_2, \text{sup}} = h_d \cdot N \cdot A_p \cdot (x_{O_2, \text{bulk}} - x_{O_2, \text{sup}}) = h_d \cdot N \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (x_{O_2, \text{bulk}} - x_{O_2, \text{sup}})$$

In cui N [mol/m³] è la densità molare del gas a T_g e P_g :

$$N = \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] = \frac{P_g}{R \cdot T_g}; \quad [P_g] = Pa; \quad [T_g] = K; \quad [R] = \frac{J}{\text{mol} \cdot K};$$

A_p è l'area della superficie esterna della particella (m²) e $x_{O_2, \text{bulk}}$ e $x_{O_2, \text{sup}}$ sono le frazioni molari di O_2 nel corpo del gas e sulla superficie (nello strato superficiale) della particella. Inizialmente x_{O_2} sarà la stessa in tutti gli strati della particella e uguale a $x_{O_2, \text{bulk}} \Rightarrow x_{O_2, \text{sup}} = x_{O_2, \text{bulk}}$ e non si avrà alcun trasporto netto di O_2 dal “bulk” del gas alla superficie della particella. Man mano che la temperatura della particella aumenta e “parte” la reazione (inizialmente nello strato esterno della particella) l'ossigeno viene consumato e x_{O_2} varia negli strati in base al bilancio su O_2 .

Si instaura allora un flusso diffusivo esternamente alla particella (dal “bulk” del gas alla superficie) e internamente fra strato e strato.

Indicando $x_{O_2, \text{sup}} = x_{O_2, n}$ la frazione molare di O_2 contenuta nello strato più esterno e con $d_{p, n}$ il diametro esterno della particella; con $x_{O_2, i}$ la frazione molare di O_2 nello strato i-esimo e con $d_{p, i}$ il diametro dello strato i-esimo (con $i=1..n-1$), il bilancio di O_2 sullo strato più esterno della particella nel tempo t , $t+dt$ si può scrivere:

$$n_{O_2, n}(t + dt) = n_{O_2, n}(t) + \left(h_{d, \text{est}} \cdot N \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (x_{O_2, \text{bulk}} - x_{O_2, n}) + \frac{dn_{O_2, n, \text{reac}}}{dt} - \Phi_{d, (n, n-1)}(\varepsilon_n, d_{\text{med}, n}, \Delta x_{O_2}) \right) \cdot dt;$$

$$\frac{dn_{O_2, n, \text{reac}}}{dt} = \phi(\text{comp}) \cdot \frac{dx_{1, n}}{dt} \cdot M_n = -\phi(\text{comp}) \cdot A_{1, n} \cdot e^{\frac{-E_{\text{att}, 1, n}}{RT_n}} \cdot (x_n - x_{\text{fin}}) \cdot P_g^n \cdot x_{O_2, n}^n \cdot M_n;$$

In cui $h_{d, \text{est}}$ è calcolato sulla base della relazione di trasporto convettivo forzato verso particelle sferiche con $D=D_{AB}$; $dn_{O_2, n, \text{reac}}/dt$ è il termine di consumo di O_2 dovuto alla reazione; $\Phi(\text{comp})$ è il coefficiente stechiometrico di O_2 nella reazione di ossidazione completa del materiale organico (funzione della composizione elementare della materia organica della particella ($\text{mol}_{O_2}/\text{kg}_{\text{mat.org.}}$)) ; T_n , x_n e $x_{O_2, n}$ sono la temperatura della particella, la frazione di materia rimasta in fase solida (in relazione con la conversione) e la frazione molare di O_2 nei pori nello strato esterno della particella ; $x_{O_2, \text{bulk}}$ e la frazione molare di O_2 nel corpo del gas; $\Phi_{d, (n, n-1)}$ è il flusso diffusivo fra lo strato più esterno della particella e lo strato immediatamente più profondo che dipende dal grado di vuoto ε_n e dal diametro medio dei pori $d_{\text{med}, n}$ nello strato più esterno (da cui dipende D_{eff}) e dalla differenza di x_{O_2} nei due strati.

$\Phi_{d, (n, n-1)}$ si può scrivere come:

$$\begin{aligned} \Phi_{d, (n, n-1)}(\varepsilon_n, d_{\text{med}, n}, \Delta x_{O_2, (n, n-1)}) &= N_n \cdot D_{\text{eff}} \cdot A_{p, n} \cdot \frac{dx_{O_2}}{dr} = \\ &= \frac{P_g}{R \cdot T_n} \cdot \frac{\varepsilon_n}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{AB}(T_n)} + \frac{1}{D_k(T_n, \varepsilon_n, d_{\text{med}, n})} \right)^{-1} \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot \frac{x_{O_2, n} - x_{O_2, n-1}}{d_n - d_{n-1}}; \end{aligned}$$

In cui τ è la tortuosità, un parametro che rende conto della maggiore difficoltà per il gas a diffondere in cunicoli tortuosi ($\tau=2\div 6$).

Negli strati più interni il bilancio di O₂ si scrive:

$$n_{O_2,i}(t+dt) = n_{O_2,i}(t) + \left(\Phi_{d,(i+1,i)}(\varepsilon_{i+1}, d_{med,i+1}, \Delta x_{O_2,(i+1,i)}) + \frac{dn_{O_2,i, reac}}{dt} - \Phi_{d,(i,i-1)}(\varepsilon_i, d_{med,i}, \Delta x_{O_2,(i,i-1)}) \right) \cdot dt;$$

$$\frac{dn_{O_2,i, reac}}{dt} = -\phi(comp) \cdot \frac{dx_{1,i}}{dt} \cdot M_i = \phi(comp) \cdot A_{1,n} \cdot e^{\frac{-E_{att1,n}}{R \cdot T_n}} \cdot (x_n - x_{fin}) \cdot P_g^n \cdot x_{O_2,n}^n \cdot M_i;$$

$$\Phi_{d,int}(\varepsilon_i, d_{med,i}, \Delta x_{O_2,(i,i-1)}) = N_i \cdot D_{eff,i} \cdot A_{p,i} \cdot \frac{dx_{O_2,i}}{dr_i} =$$

$$= \frac{P_g}{R \cdot T_i} \cdot \frac{\varepsilon_i}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{D_{AB}(T_i)} + \frac{1}{D_k(T_i, \varepsilon_i, d_{med,i})} \right)^{-1} \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot \frac{x_{O_2,i} - x_{O_2,i-1}}{d_i - d_{i-1}}$$

Al termine di ogni step in cui è calcolato il bilancio di O₂ sui vari strati si ricava nuovamente la frazione molare di O₂ in ogni strato dalla relazione:

$$x_{O_2,1}(t+dt) = \frac{n_{O_2,1}(t+dt)}{\frac{\pi}{6} \cdot d_1^3 \cdot \varepsilon_1}; \quad x_{O_2,i}(t+dt) = \frac{n_{O_2,i}(t+dt)}{\frac{\pi}{6} \cdot (d_i^3 - d_{i-1}^3) \cdot \varepsilon_i};$$

in cui $\pi/6 \cdot (d_{p,i}^3 - d_{p,i-1}^3) \cdot \varepsilon_i$ è il volume vuoto nello strato i.

3.4.3: Bilancio termico sugli strati della particella

Il bilancio termico sugli strati della particella è necessario al fine di determinare la temperatura di ogni strato che influenza sia la diffusione di O₂ nello strato che, soprattutto, la velocità di reazione.

Il bilancio termico sullo strato più esterno della particella (n) nel tempo t, t+dt si può scrivere come:

$$T_n(t+dt) = T_n(t) + \left(\frac{dQ_{conv}}{dt} + \frac{dQ_{rad}}{dt} + \frac{dQ_{comb}}{dt} + \frac{dQ_{reac,n}}{dt} - \frac{dQ_{cond,(n,n-1)}}{dt} \right) \cdot \frac{dt}{M_n \cdot C_p} =$$

$$= T_n(t) + \left(h_c \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (T_g - T_n) + \sigma \cdot \varepsilon \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (rag - T_n^4) + \frac{dQ_{comb}}{dt} + \frac{dQ_{reac,n}}{dt} + \frac{dQ_{cond,(n,n-1)}}{dt} \right) \cdot \frac{dt}{M_n \cdot C_p}$$

In cui il termine dQ_{conv}/dt è la potenza termica ceduta alla particella (strato esterno) per convezione dal gas e dQ_{rad}/dt è la potenza termica ceduta alla particella (strato esterno) per irraggiamento: le relazioni con cui si calcolano h_c e rag sono descritte nel Par. 3.4.1.

Il termine dQ_{comb}/dt è la potenza termica ceduta alla particella (strato esterno) dalla combustione dei volatili: abbiamo stimato questa potenza termica mediante la seguente relazione:

$$\frac{dQ_{comb}}{dt} = parComb \cdot \left(- \sum_i \frac{dx_{2,i}}{dt} \cdot M_i \cdot \Delta H_{r,vol} \right) \cdot \left(\frac{T_f^4 - T_p^4}{T_f^4} \right) \cdot \left(\frac{x_{O_2,b}}{0.21} \right)$$

Si suppone che i volatili prodotti fra t e t+dt brucino all'esterno della particella sviluppando il calore di reazione $\Delta H_{r,vol}$ e che parte di questo calore venga ceduto alla particella. Questa parte si riduce quanto più la temperatura dello strato esterno della particella si avvicina alla temperatura della fiamma (con un modello "tipo irraggiamento") e quanto più l'ambiente di reazione diviene meno ossidante rispetto all'aria.

Il termine dQ_{reac}/dt è la potenza termica generata nello strato esterno dalla pirolisi dei volatili e dall'ossidazione del char: questa potenza termica vale:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{reac},n}}{dt} &= \left(\frac{dx_{1,n}}{dt} \cdot \Delta H_{r,oxi} + \frac{dx_{2,n}}{dt} \cdot \Delta H_{r,dev} \right) \cdot M_n = \\ &= \left(-A_{1,n} \cdot e^{\frac{-E_{att1,n}}{R \cdot T_n}} \cdot (x_n - x_{fin}) \cdot P_g^n \cdot x_{O_2,n}^n \cdot \Delta H_{r,oxi} - A_{2,i} \cdot e^{\frac{-E_{att2,n}}{R \cdot T_n}} \cdot (x_n - x_{fin}) \cdot \Delta H_{r,dev} \right) \cdot M_n \end{aligned}$$

Il termine $dQ_{\text{cond},n}/dt$ si scrive:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_{\text{cond},(n,n-1)}}{dt} (k_{\text{eff},n}, \Delta T_{(n,n-1)}) &= k_{\text{eff},n} \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot \frac{dT}{dr} = k_{\text{eff},n} \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot \frac{T_n - T_{n-1}}{d_n - d_{n-1}}; \\ k_{\text{eff},n} &= k_c + \varepsilon_n \cdot k_g + 13.5 \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon} \cdot d_{\text{med}} \cdot T^3 \end{aligned}$$

In cui k_c è la conducibilità termica del solido [W/(m*K)], ε_n è il grado di vuoto nello strato più esterno, k_g è la conducibilità termica del gas, σ è la costante di Boltzmann e ε l'emissività del solido.

Negli strati più interni il bilancio termico si scrive:

$$T_i(t+dt) = T_i(t) + \left(\frac{dQ_{\text{cond},(i+1,i)}}{dt} + \frac{dQ_{i,\text{reac}}}{dt} - \frac{dQ_{\text{cond},(i,i-1)}}{dt} \right) \cdot \frac{dt}{M_i \cdot C_p};$$

3.4.4: Bilancio di quantità di moto sulla particella

Il bilancio di quantità di moto sulla particella nel tempo t , $t+dt$ si può scrivere come:

$$\begin{aligned} \frac{d(M \cdot u_p)}{dt} &= M \cdot u'_p + M' \cdot u_p = F_g + F_d \Rightarrow u'_p = \frac{F_g + F_d - M' \cdot u_p}{M}; \\ F_g &= (\rho_p - \rho_g) \cdot V_p \cdot g = \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot M \cdot g}{\rho_p}; \quad F_d = C_D \cdot Sp \cdot \rho_g \cdot (u_p - u_g) \cdot |u_p - u_g|; \\ C_D &= \frac{12}{\text{Re}_p} + \frac{6}{\text{Re}_p^{2/3}}; \quad Sp = \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2; \quad M = \sum_i M_{0,i} \cdot x_i; \quad M' = \sum_i M_{0,i} \cdot x'_i; \\ u_p(t+dt) &= u_p(t) + u'_p(t) \cdot dt; \quad z(t+dt) = z(t) + u_p(t+dt) \cdot dt \end{aligned}$$

3.4.5: Considerazioni sulla discretizzazione spaziale e temporale impiegata

In un modello discreto come quello che abbiamo delineato, che descrive la particella attraverso un numero necessariamente finito (e piccolo) di strati e che si serve delle derivate delle quantità variabili calcolate al tempo t per ottenere il valore di queste quantità al tempo $t+dt$, la scelta del numero ottimale di strati e della durata ottimale dello step di calcolo è critica.

Per quanto riguarda la scelta del numero di strati ottimale, al fine di ottenere la convergenza del modello si rimanda alla discussione sui parametri “modellistici” contenuta nel Par. 4.1.1. Il modello propone un numero di strati di default ottenuto dalla relazione:

$$nst = \text{round}(-0.0003 \cdot d_{p0}^2 + 0.2061 \cdot d_{p0} + 13.3333)$$

con d_{p0} in micron. Attraverso questa legge si ottengono valori di nst che si sono dimostrati adeguati, nella maggior parte delle simulazioni effettuate, per ottenere un risultato vicino a quello limite senza che, nell’intervallo di valori interessante per d_{p0} , si abbiano dei valori di nst eccessivi.

Si ha infatti:

d_{p0}	40	60	80	100	120	140	160	180	220	260	300
nst	21	25	28	31	34	36	39	41	44	47	48

comunque nst rimane un parametro che l’utente è lasciato libero di modificare (per accertarsi della convergenza del risultato o per velocizzare i tempi di calcolo).

Per quanto riguarda zspan all'inizio abbiamo pensato di ricorrere a una durata variabile dello step di calcolo sulla base della definizione di un "tempo caratteristico" per ciascuno dei fenomeni presi in considerazione dal modello. Questi, come abbiamo visto, sono:

FENOMENO	FORZA MOTRICE	ESPRESSIONE CINETICA
1) produzione di calore per reazione	$x - x_{fin}$	$-A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{R \cdot T}} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot P_g \cdot x_{O_2}^m \cdot \Delta H_r$
2) scambio termico fra gli strati per conduzione	$T_i - T_{i-1}$	$k_{cond} \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot \frac{T_i - T_{i-1}}{d_i - d_{i-1}}$
3) scambio termico radiativo fra lo strato esterno e l'ambiente	$rag - T_n^4$	$\sigma \cdot \varepsilon \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (rag - T_n^4)$
4) scambio termico convettivo fra lo strato esterno e l'ambiente	$T_g - T_n$	$h_g \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (T_g - T_n)$
5) consumo di O ₂ per reazione	x_{O_2}	$-A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{R \cdot T}} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot P_g \cdot x_{O_2}^m \cdot \phi(comp)$
6) diffusione di O ₂ fra gli strati	$x_{O_2,i} - x_{O_2,i-1}$	$D_{eff,i} \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot \frac{x_{O_2,i} - x_{O_2,i-1}}{d_i - d_{i-1}}$
7) diffusione di O ₂ dall'ambiente allo strato esterno	$x_{O_2,b} - x_{O_2,n}$	$h_d \cdot \pi \cdot d_n^2 \cdot (x_{O_2,b} - x_{O_2,n})$
8) consumo di materia organica per reazione	$x - x_{fin}$	$-A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{R \cdot T}} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot P_g \cdot x_{O_2}^m$
9) diminuzione di velocità della particella per attrito	$(u_g - u_p)^2$	$\frac{C_D}{2} \cdot \rho_g \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_n^2 \cdot u_g - u_p \cdot (u_g - u_p)$

Tab.3.4.1: Forze motrici e espressioni cinetiche dei vari fenomeni

Il tempo caratteristico del fenomeno può essere definito come:

$$\text{Tempo Caratteristico} = \left| \frac{\text{Forza Motrice}}{\text{Espressione Cinetica}} \right|;$$

e rappresenta il tempo necessario perché, con una velocità supposta costantemente uguale a quella che si ha all’inizio dello step di calcolo, ciascuno dei processi anzidetti possa “consumare”, da solo, la sua forza motrice.

Imponendo che la durata dello step sia uguale al minimo dei tempi caratteristici, si è certi che nessuno dei processi suddetti possa “consumare” da solo la sua forza motrice.

La definizione data di tempo caratteristico, però, entra in crisi ogni volta che la forza motrice è molto prossima a zero perché ne deriva un incremento inaccettabile dei costi computazionali.

Abbiamo preferito, allora, stabilire una durata minima e massima dello step di calcolo in modo che i tempi della simulazione non si allungassero troppo.

La durata massima dello step è stabilita imponendo che nello step di calcolo la particella non si sposti nel reattore più di z_{span} . Quest’ultimo è un parametro il cui valore di default ($2 \cdot 10^{-4}$ m) permette di effettuare una simulazione “veloce” ma che nella maggioranza dei casi non è soddisfacente per modellare la combustione del char. L’operatore può stabilire un valore adeguato di z_{span} per tentativi, riducendone per gradi il valore e verificando la convergenza delle previsioni di conversione: anche l’esame del profilo di concentrazione interno alla particella (uno dei grafici in output al dal modello) può aiutare a valutare se la scelta di z_{span} è stata conveniente. L’esperienza col modello aiuta a scegliere dei buoni valori di primo tentativo. Come regola generale, comunque, occorre impiegare valori di z_{span} anche molto più piccoli del valore di default (anche di 2-3 ordini di grandezza) nei casi in cui la reazione di ossidazione è più veloce; non ci sono grossi problemi, invece, con la devolatilizzazione.

3.4.6: Descrizione dei parametri del modello

Come già detto, il modello consente all'utente di modificare il valore di default per il tipo di combustibile indicato di ben 33 parametri utilizzati nella simulazione. Questi 33 parametri possono essere distinti in 4 categorie:

- **Parametri “modellistici”**
- **Parametri cinetici e chimico fisici del fuel**
- **Parametri geometrici del reattore**
- **Condizioni operative**

Il dettaglio di tutti e 33 i parametri impiegati nel modello (con l'indicazione della categoria cui appartengono) si può trovare nella seguente tabella:

Parametri “modellistici”	
b1	fattore geometrico: $rop = rop0 \cdot (M/M0)^{b1}$; ($b1 > 1 \Rightarrow$ swelling; $0 < b1 < 1 \Rightarrow$ shrinking; $b1 = 0 \Rightarrow rop = cost$)
x0	frazione di massa rimasta nella fase solida rispetto al campione tal quale
xdev	frazione di massa in fase solida a cui comincia l'ossidazione del char
parComb	parametro di combustione: stabilisce quale parte del calore prodotto nella combustione dei volatili torna alla particella
Tf	temperatura a cui si suppone arrivi la fiamma con cui bruciano i volatili [K]
nst	numero di strati in cui è divisa la particella
zspan	parametro da cui si calcola la durata minima dello step ($tmax = zspan/up$; $tmin = tmax/10$) [m]
parDif	parametro di diffusione (per indagare gli effetti di una variazione della $Deff$ di O_2)
parConv	parametro di convezione (per indagare gli effetti di una variazione di hc)
intCamp	intervallo di campionamento (si salva 1 set di variabili ogni intCamp step di calcolo)
Tign	temperatura di ignizione del char (come si desume dai dati TGA) [K]
Parametri cinetici e chimico-fisici del fuel	
carReaz1	caratteristiche della reazione ossidazione del char: SFOR (1/0), A1 [1/s], Eatt1 [J/(kmol*K)], n1, m1, DHr1 [J/kg]
carReaz2	caratteristiche della reazione di devolatilizzazione: SFOR(1/0), A2 [1/s], Eatt2 [J/(kmol*K)], n2, m2, DHr2 [J/kg]
propPart	proprietà della particella ($rop0$ [kg/m ³], Cp [J/(kg*K)], eps_l , x_{fin} , kc [W/(m*K)])
comp	composizione elementare (%C,H,N,S: daf)
comp1	composizione immediata (moisture,ash)
DHrVol	calore di combustione dei volatili [J/kg]
eps0	valore iniziale del grado di vuoto
roPori	densità superficiale di pori nella particella [numero pori/m ²]

Parametri geometrici del reattore	
Dt	diametro interno del capillare di iniezione [m]
Df	diametro interno del DTR [m]
zx1	lunghezza del tratto iniziale del DTR (non riscaldato) [m]
zx2	lunghezza del tratto centrale del DTR (riscaldato) [m]
zx3	lunghezza del tratto finale del DTR (non riscaldato) [m]
Condizioni operative	
TR	temperatura nominale delle resistenze [K]
Ting	temperatura ingresso del gas [K]
Tinp	temperatura ingresso delle particelle [K]
Pg	pressione del gas nel DTR [Atm]
G1	portata di gas di trasporto [l/min]
G2	portata di gas di secondario [l/min]
Gk	portata di fuel [g/min]
xo20	percentuale iniziale di O ₂ nel gas
dp0	diametro iniziale delle particelle [micron]
x0	frazione di massa rimasta nella fase solida rispetto al campione tal quale

Tab. 3.4.2: Parametri del modello

Il parametro **b1** è quello da cui dipende l'effetto della conversione sulla morfologia della particella: sia il diametro che la densità della particella (supposta sferica) variano con la conversione secondo la legge di potenza descritta nel Par. 3.4.2. Il valore di default di questo parametro è 0 (solo il diametro della particella varia con la conversione).

Il parametro **xdev** serve nel caso in cui si voglia stabilire un determinato ritardo, in termini di conversione, prima dell'inizio della reazione di ossidazione del char. Questo perché si immagina che i volatili, che si sviluppano con il riscaldamento della particella, possano determinare un flusso convettivo nei pori della particella che allontana O₂ dal luogo di reazione (per quanto attiene la combustione del char) impedendone inizialmente il ritorno. Il valore di default di questo parametro è 1 (\Rightarrow nessun ritardo).

I parametri **parComb**, **Tf** e **DHrVol** rientrano nello schema secondo cui i volatili prodotti non bruciano all'interno della particella ma fuori, ritornando, però, alla particella una parte del calore prodotto nella combustione. Si suppone che la frazione del calore prodotto che ritorna alla particella diminuisca all'aumentare della temperatura superficiale della particella e al diminuire della frazione di O₂ presente nell'ambiente di reazione. I dettagli di questa modellazione si possono trovare nel Par.3.4.3. I valori di default di questi parametri sono: parComb=0.5, Tf=1873 K, e DHrVol=DHr1.

I parametri **nst** e **zspan** sono due parametri “modellistici” molto importanti in quanto determinano la densità della discretizzazione spaziale e temporale: **nst** rappresenta il numero degli strati (inizialmente tutti dello stesso spessore) in cui viene divisa la particella; **zspan** rappresenta la massima distanza percorsa dalla particella nel reattore nella durata dello step di calcolo. Come vedremo scelte differenti di **nst** e **zspan** possono influenzare anche molto significativamente le previsioni del modello ed a volte (specie in presenza di reazioni di ossidazione del char molto veloci) si ha l'impressione che non si riesca ad ottenere la convergenza. Ciò è dovuto all'impossibilità pratica (al fine di limitare i tempi di calcolo) ad assegnare a **zspan** il valore che dovrebbe assumere in relazione alla effettiva velocità di tutti i fenomeni fisico-chimici che intervengono in un dato momento.

Per questo motivo, nel Cap. 4 si procederà in primo luogo ad un'analisi di sensitività del modello alle variazioni di **nst** e **zspan** e si cercherà di identificare per ogni situazione quali valori di questi due parametri garantiscono la convergenza del modello e il raggiungimento del valore limite di conversione. Il valore di default di **nst** è stabilito sulla base del diametro delle particelle (secondo la relazione descritta nel Par. 3.4.4); quello di **zspan** è posto uguale a $2 \cdot 10^{-4}$ m (valore che consente di effettuare delle simulazioni veloci anche se non sempre sufficientemente accurate).

I parametri **parConv**, **parDif** e **parCond** sono parametri moltiplicativi dei valori del coefficiente di trasporto convettivo di calore, della diffusività efficace di O_2 all'interno della particella e della conducibilità termica del solido. Sono stati introdotti al fine di verificare l'influenza di questi parametri sulle previsioni del modello in varie situazioni e la validità delle equazioni con cui sono stimate queste quantità mediante un raffronto delle previsioni con i dati sperimentali. Il valore di default di tutti e tre i parametri è 1.

Il parametro **intCamp** consente di stabilire una “frequenza di campionamento” delle previsioni del modello al fine di ridurre la dimensione dei file di salvataggio nei casi in cui sia grande la densità della discretizzazione temporale. Il valore di default di **intCamp** è stabilito, quindi, in base a **zspan**.

I **parametri chimico-fisici delle particelle**, i **parametri geometrici del reattore** e le **condizioni operative** prese in considerazione dal modello sono illustrate nella Tab.3.4.2.

I valori di default dei parametri chimico-fisici delle particelle derivano da dati sperimentali e (sperabilmente) riproducibili. I valori di default delle caratteristiche geometriche del reattore e delle condizioni operative sono quelli impiegati nelle prove effettuate da Linda Tomei con il DTR dell'ENEL.

Capitolo 4

Risultati del modello

4.1: Effetto dei parametri “modellistici”

La descrizione dei parametri del modello è riportata nel Par. 3.4.5. Anche in questo paragrafo la descrizione più dettagliata è riservata ai parametri che abbiamo definito “modellistici”. Questi parametri, infatti, mancano di un vero e proprio significato fisico: alcuni (come b_1 , x_{dev} , $parComb$ e T_f) sono parte di modellazioni particolari di certi fenomeni (e il loro ruolo all’interno delle equazioni del modello deve, quindi, essere spiegato); altri (come nst e $zspan$) sono parametri necessari per la modellazione numerica dei fenomeni stessi. Al contrario, il significato dei parametri cinetici, delle proprietà chimico-fisiche del fuel, delle caratteristiche geometriche del reattore e delle condizioni operative non ha necessità di essere spiegato perché deriva o dalla realtà fisica del sistema o da una modellazione dei fenomeni ormai consueta ed accettata.

Lo studio del comportamento del modello al variare dei parametri “modellistici” è importante proprio per la loro natura, astratta dalla realtà fisica del sistema analizzato.

In particolare è importante studiare il comportamento delle previsioni al variare dei parametri nst e $zspan$. Le ipotesi che la particella sia divisa in un certo numero di strati o che la velocità con cui si verificano certi fenomeni possa ritenersi costante in tutto un determinato intervallo di tempo sono necessarie per la modellazione “numerica” (discreta) del fenomeno; certo, però, non trovano riscontro nella realtà fisica (continua) dello stesso.

Per questo motivo è importante evidenziare come la variazione di questi parametri oltre un certo limite diventi ininfluente per le previsioni del modello: occorre, quindi, studiare le condizioni per cui si ha la convergenza del modello.

4.1.1 Convergenza del modello al variare di nst e $zspan$

Per verificare la convergenza del modello al crescere di nst abbiamo effettuato simulazioni facendo variare nst insieme ai parametri operativi che ci sono sembrati più significativi: TR (temperatura nominale delle resistenze) e x_{O_2} (frazione molare di O_2 nel gas di trasporto). I risultati di queste simulazioni, in termini di conversione finale prevista dal modello, sono riportati nella seguente tabella:

Conversione finale Vs nst a diverse TR e diverse xo20							
xo20=0, zspan=2*10 ⁻⁴ m							
	nst=8		nst=16		nst=32		
873	0.001855		0.001848		0.001843		
1073	0.020868		0.020801		0.020775		
1173	0.049525		0.049377		0.049334		
1273	0.097564		0.097295		0.097256		
xo20=0.03, zspan=2*10 ⁻⁴ m							
873	nst=32		nst=48		nst=56		nst=64
	0.0036209		0.0029457		0.0027018		0.0026022
1073	nst=30	nst=40	nst=48	nst=56	nst=64	nst=72	
	0.039878	0.037766	0.037371	0.031746	0.028406	0.02843	
1173	nst=20		nst=30		nst=35		nst=40
	0.11142		0.11218		0.11315		0.11366
1273	nst=72		nst=84		nst=88		nst=92
	0.33222		0.35721		0.36761		0.36568
xo20=0.06, zspan=2*10 ⁻⁴ m							
873	nst=24		nst=32		nst=48		nst=56
	0.0063123		0.0051215		0.0037988		0.0036315
1073	nst=24		nst=32		nst=56		nst=64
	0.060203		0.048893		0.037339		0.034222
1173	nst=28		nst=36		nst=38		nst=40
	0.17236		0.18883		0.19871		0.19283
1273	nst=64		nst=72		nst=80		nst=82
	0.48156		0.5331		0.59774		0.6039
xo20=0.12, zspan=2*10 ⁻⁴ m							
	nst=24	nst=36	nst=48	nst=64	nst=72	nst=84	
873	0.010867	0.007326	0.0056547	0.0051936	0.0037089	0.0037447	
	nst=32	nst=36	nst=40	nst=44			
1073	0.081219	0.077718	0.063156	0.061432			
	nst=24	nst=28	nst=32	nst=34	nst=37	nst=39	nst=41
1173	0.2259	0.27839	0.32073	0.34084	0.38186	0.42507	0.42651
	nst=24	nst=32	nst=36	nst=44	nst=48	nst=50	nst=52
1273	0.32599	0.3731	0.44828	0.53413	0.60881	0.68433	0.68851
xo20=0.21, zspan=2*10 ⁻⁴ m							
	nst=20	nst=22	nst=24	nst=26	nst=28	nst=30	nst=32
873	0.019055	0.016956	0.014543	0.013568	0.012177	0.011819	0.011507
	nst=20	nst=24	nst=27	nst=30	nst=32		
1073	0.2572	0.30671	0.35136	0.36887	0.36462		
	nst=18	nst=20	nst=24	nst=28	nst=31	nst=32	
1173	0.33706	0.35442	0.39372	0.45175	0.46404	0.45927	
	nst=16	nst=24	nst=28	nst=32	nst=36	nst=38	nst=40
1273	0.37058	0.44165	0.50006	0.66322	0.7498	0.73896	0.73846

Tab:4.1.1: Conversione finale Vs nst a diverse TR e diverse concentrazioni di O₂

Come si vede dalla tabella, nelle prove condotte in atmosfera ossidante, la conversione finale predetta dal modello decresce, all'aumentare di nst , nelle simulazioni in cui sono impostate le TR più basse (particolarmente per bassi valori di x_{O_2}) e cresce nelle simulazioni in cui sono impostate le TR più elevate. Questo può essere interpretato considerando che alle TR più basse il fenomeno predominante è la pirolisi: in questi casi (come si vede anche dai risultati della simulazione con $x_{O_2}=0$), un aumento del numero di strati della particella si traduce in un modesto aumento della resistenza al trasporto di calore negli strati interni della particella la quale determina una modesta diminuzione della conversione complessiva.

Conseguentemente il modello non presenta problemi di "convergenza" nelle simulazioni effettuate con i valori più bassi di TR e x_{O_2} : non si ha, infatti, l'intensa produzione di calore in seno alla particella che si ha con l'ossidazione del char.

Nei casi in cui sono impostate TR e x_{O_2} più elevate, invece, i calcoli che si devono effettuare sono più complessi: l'intensa produzione di calore in seno alla particella, dovuta all'ossidazione del char, fa aumentare considerevolmente la temperatura dei diversi strati, accelerando i fenomeni di scomparsa di materia per reazione e la stessa produzione di calore, e rendendo più critici i fenomeni di diffusione di O_2 e di trasporto di calore fra gli strati.

In questi casi il fenomeno predominante è l'ossidazione del char e l'aumento della conversione finale predetto dal modello all'aumentare di nst è da imputare in primo luogo a un problema numerico del modello.

L'assunzione secondo cui la velocità dei fenomeni, determinata al principio dello step di calcolo, rimanga costante per tutta la durata dello stesso, imporrebbe di impiegare, nei casi con TR e x_{O_2} più elevate, dei valori del parametro $zspan$ molto più bassi di quelli che siamo stati costretti ad impiegare per contenere la durata delle simulazioni.

Dall'analisi di un gran numero di simulazioni abbiamo rilevato che:

1. All'aumentare di x_{O_2} il "rilassamento" delle previsioni del modello su un valore limite costante all'aumentare di nst non è più così evidente ed univoco. In molti casi si è rilevato un andamento della conversione finale predetta in funzione di nst a "scalini": un intervallo di nst con un andamento monotono e apparentemente tendente a un valor limite asintotico della conversione finale prevista; seguito, all'aumentare di nst , da un altro intervallo con caratteristiche analoghe ma con un valore limite della conversione lievemente diverso.

2. In alcuni casi l'andamento della conversione finale prevista non ha avuto, a tratti, un andamento monotono all'aumentare di nst.

3. Infine, in alcuni dei casi con x_{o20} e TR più elevate si sono verificati, al crescere di nst, degli errori di esecuzione del programma che hanno impedito di portare a termine la simulazione.

Con degli zspan più piccoli (anche di alcuni ordini di grandezza) la durata dello step di calcolo sarebbe corrispondentemente minore, e l'errore introdotto con l'ipotesi di velocità dei fenomeni costante nello step sarebbe meno grave.

Nella seguente tabella poniamo a confronto le predizioni sulla conversione finale delle particelle ottenute dalle simulazioni impostando $x_{o20}=0.21$ e $TR=1273$ K e due differenti valori di zspan:

	nst=30	nst=32	nst=34	nst=36	nst=38	nst=40
$zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m	0.571	0.66322	0.68427	0.7498	0.73896	0.73846
$zspan=1.25 \cdot 10^{-5}$ m	0.5399	0.55221	0.5818	0.67405	0.69873	0.70335

Tab. 4.1.2: Confronto delle predizioni sulla conversione finale al variare del numero di strati con $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m e $zspan=1.25 \cdot 10^{-5}$ m

In particolare abbiamo posto a confronto le predizioni ottenute impostando $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m (il nostro valore di riferimento) con le predizioni ottenute impostando $zspan=1.25 \cdot 10^{-5}$ m (1/16). Abbiamo considerato che questo fosse il limite inferiore praticamente impostabile per questo parametro dal momento che la durata media delle simulazioni passa, in questo modo, da circa 5 minuti a circa 1 ora.

Come si vede per entrambe le serie la conversione finale predetta aumenta all'aumentare di nst, ma sembra tendere a un valore limite per valori di nst intorno a 40.

A parità di nst il valore della conversione finale predetta diminuisce passando da $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m a $zspan=1.25 \cdot 10^{-5}$ m. Ci si attende che continuando a diminuire zspan l'errore introdotto con la discretizzazione temporale dei fenomeni diminuisca sempre più consentendo di ottenere la convergenza delle predizioni del modello verso un valore limite anche aumentando indefinitamente nst.

Questo ci viene suggerito anche dal confronto dei grafici forniti in output dal modello a parità di nst e con i due differenti valori di zspan (Vd. Fig. 4.1.1 e Fig. 4.1.2):

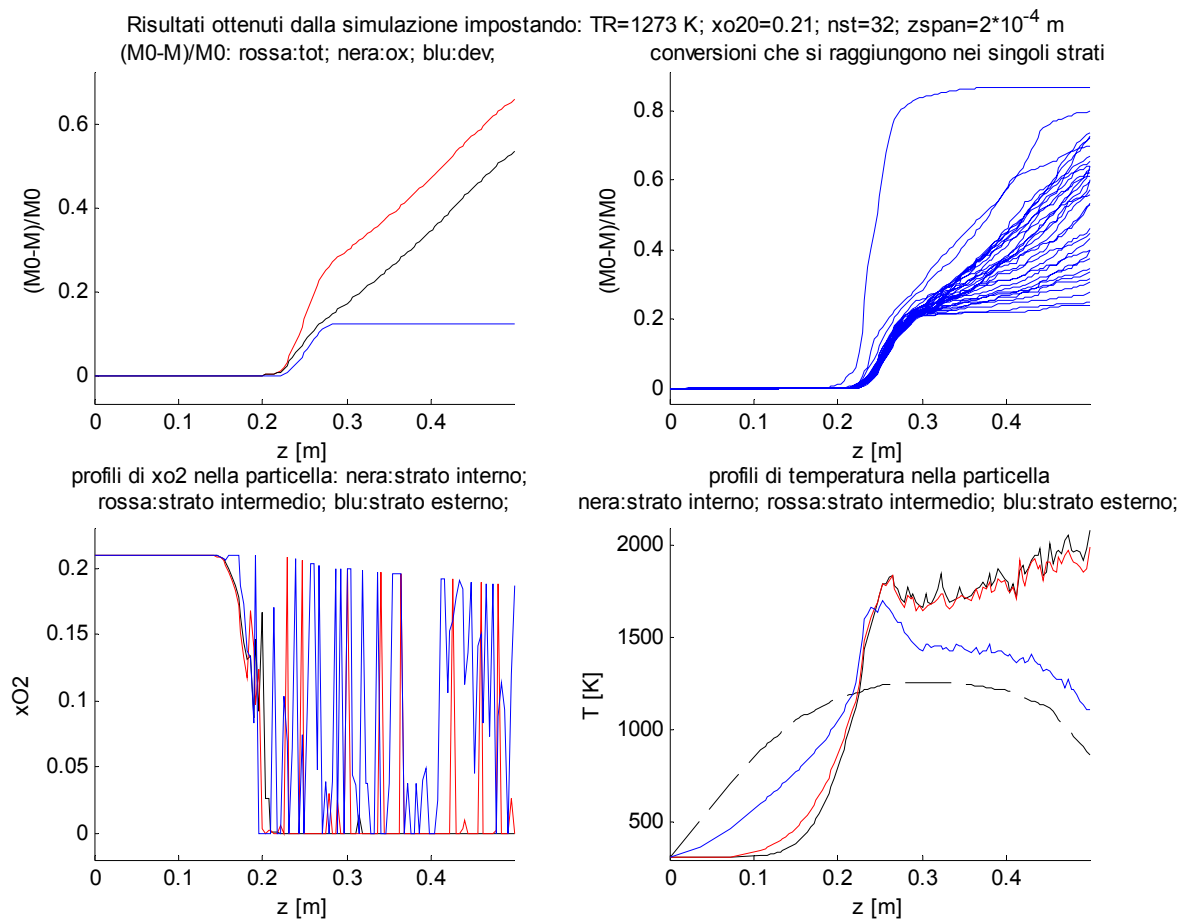


Fig. 4.1.1: Risultati ottenuti dalla simulazione impostando: $TR=1273$ K; $x_{O_2}=0.21$; $nst=32$; $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m

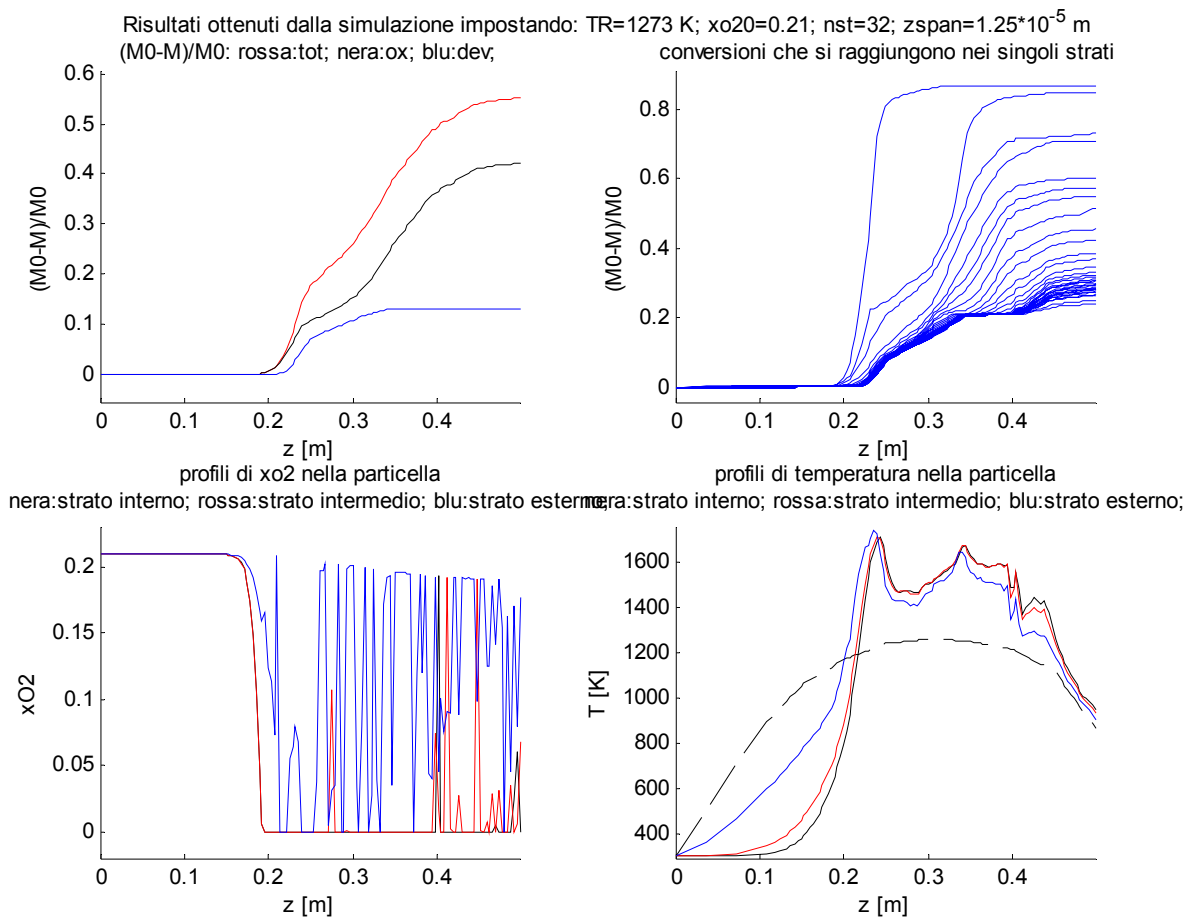


Fig. 4.1.2: Risultati ottenuti dalla simulazione impostando: $TR=1273\text{ K}$; $x_{O_2}=0.21$; $nst=32$; $zspan=1.25 \cdot 10^{-5}\text{ m}$.

Come si vede dalle figure, impostando $zspan=1.25 \cdot 10^{-5}\text{ m}$ si ottiene una predizione sulla conversione finale in un certo senso più “definitiva”: infatti, si vede come i profili di conversione di tutti gli strati della particella tendano ad appiattirsi nella parte terminale del reattore. Al contrario, impostando $zspan=2 \cdot 10^{-4}\text{ m}$, la particella giunge al termine del reattore con un profilo di conversione a pendenza non nulla.

Impostando $zspan=1.25 \cdot 10^{-5}\text{ m}$ la temperatura, anche degli strati interni della particella, diminuisce nel tratto terminale del reattore tendendo ad eguagliare quella del gas (linea tratteggiata nera); al contrario, con $zspan=2 \cdot 10^{-4}\text{ m}$ la temperatura degli strati interni non diminuisce prospettando una continuazione della reazione anche oltre il termine del reattore.

I problemi (non risolti) della modellazione discreta sono evidenziati dal grafico delle concentrazioni di O_2 negli strati della particella: come si vede, infatti, la concentrazione di O_2 negli strati non varia con regolarità nel tempo ma oscilla continuamente.

Tuttavia, come si vede dalla seguente figura, l'andamento della conversione al variare del numero di strati mostra una tendenza verso un valore limite già nelle prove effettuate con $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m:

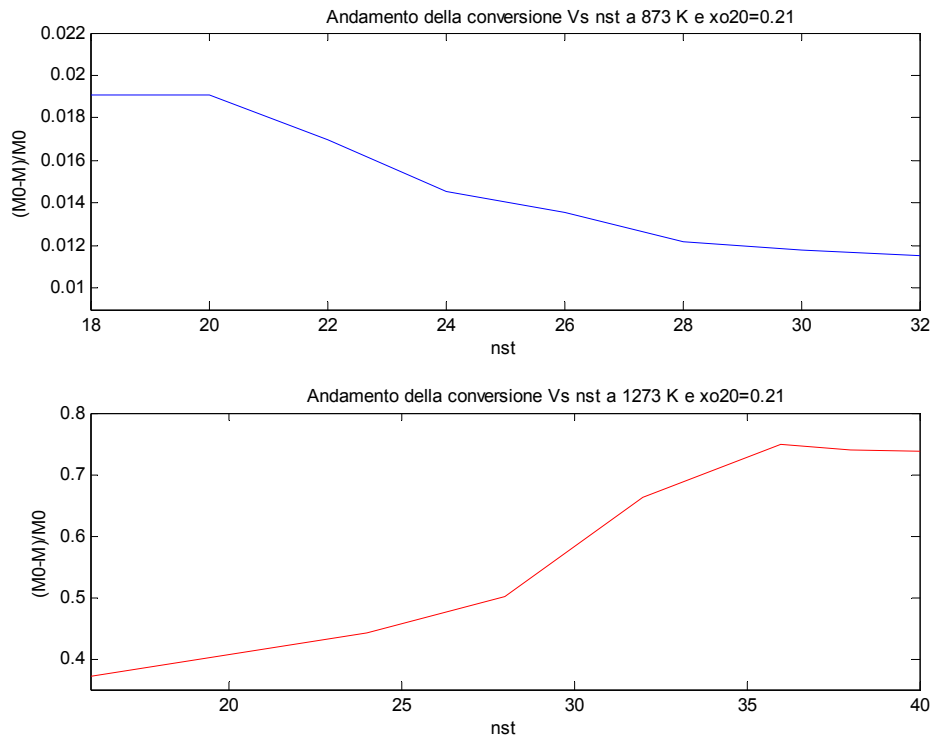


Fig. 4.1.3: Andamento della conversione finale predetta dal modello in funzione di nst nelle condizioni: $TR=[873 \ 1273]$ K, $xo20=0.21$, $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m

4.1.2: Effetto degli altri parametri “modellistici”

Oltre a z_{span} e nst , nel modello sono definiti altri parametri che non sono direttamente correlati con le proprietà fisico-chimiche del fuel, nè con le caratteristiche geometriche del reattore o con le condizioni operative. Tali parametri, che abbiamo definito “modellistici”, sono stati introdotti o perchè parte di una modellazione particolare di qualche fenomeno ($b1$, $xdev$, $parComb$ e Tf), o per indagare cosa succede cambiando i parametri di certe equazioni di trasporto ($parDif$ e $parConv$).

Il parametro **b1** è quello da cui dipende l'effetto della conversione sulla morfologia della particella: il diametro e la densità della particella (supposta sferica) variano con la conversione secondo le leggi:

$$\rho_p(x) = \rho_{p0} \cdot \left(\frac{M}{M_0} \right)^{b1} = \rho_{p0} \cdot x^{b1}; \quad M(x) = \rho_p(x) \cdot \pi \cdot \frac{d_p^3(x)}{6} = \rho_{p0} \cdot x^{b1} \cdot \pi \cdot \frac{d_{p0}^3 \cdot x^{3 \cdot a1}}{6} = M_0 \cdot x^{(b1+3 \cdot a1)} = M_0 \cdot x \Rightarrow$$

$$b1 + 3 \cdot a1 = 1; \Rightarrow a1 = \frac{1-b1}{3}; \Rightarrow d_p(x) = d_{p0} \cdot \left(\frac{M}{M_0} \right)^{\left(\frac{1-b1}{3} \right)} = d_{p0} \cdot x^{\left(\frac{1-b1}{3} \right)};$$

- se $b1=0$ (valore di default) la densità della particella rimane costante e decresce soltanto il diametro;
- se $0 < b1 < 1$ densità e diametro decrescono entrambi con la conversione: in particolare se $b1=0.25$ densità e diametro decrescono con la stessa legge
- se $b1 > 1$ la densità decresce con la conversione più di quanto decresce la massa e il diametro della particella aumenta (swelling)

Nella seguente tabella riportiamo il valore della conversione finale predetta dal modello al variare di $b1$ a $TR=1273$ K, $xo2=0.21$, $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m e $nst=20$:

TR=1273 K; zspan=2*10 ⁻⁴ m; nst=20; xo20=0.21;		
b1	conv fin	tres
0	0.37477	0.65674
0.25	0.47396	0.6653
0.5	0.54917	0.67665
1	0.6832	0.70094

Tab.4.1.3: Effetto del parametro $b1$ sulle predizioni di conversione finale

Come si vede all'aumentare di b_1 la conversione aumenta significativamente perché il diametro delle particelle (da cui dipende la forza di attrito) diminuisce più lentamente, a parità di conversione, con tempi di permanenza delle particelle nel reattore più lunghi.

Il parametro x_{dev} serve nel caso in cui si voglia stabilire un determinato ritardo, in termini di conversione, prima dell'inizio della reazione di ossidazione del char. Questo perché si immagina che i volatili, che si sviluppano con il riscaldamento della particella, possano determinare un flusso convettivo che allontana O_2 dai pori della particella, impedendone inizialmente il ritorno. Poiché con questo parametro si intende soltanto ritardare l'inizio della reazione di combustione, è evidente che settando $x_{dev} \neq 1$ si avrà una previsione di conversione finale minore.

I parametri $parComb$ e T_f fanno parte della modellazione secondo cui parte del calore sviluppato all'esterno della particella dalla combustione dei volatili torna alla particella. Si ha:

$$\frac{dQ_{comb}}{dt} = parComb \cdot \left(- \sum_i \frac{dx_{2,i}}{dt} \cdot M_i \cdot \Delta H_{r,vol} \right) \cdot \left(\frac{T_f^4 - T_p^4}{T_f^4} \right) \cdot \left(\frac{x_{O_2,b}}{0.21} \right)$$

quindi, l'aliquota del calore prodotto dalla combustione dei volatili che torna alla particella dipende:

1. dalla quantità di volatili prodotta nella particella ad un dato momento e dal calore di combustione dei medesimi
2. dalla temperatura della superficie della particella rispetto alla temperatura di fiamma T_f
3. dal tenore di O_2 presente nell'ambiente di reazione
4. dal parametro $parComb$

L'influenza del parametro $parComb$ sulle previsioni di conversione finale fornite dal modello è illustrata nella seguente tabella:

	zspan=2*10 ⁻⁴ m; nst=20; xo20=0.21;	
	TR=1073 K	TR=1273 K
parComb=0	0.25565	0.36811
parComb=0.5 (default)	0.2572	0.37477
parComb=1	0.30639	0.41979

Tab. 4.1.4: Effetto del parametro $parComb$ sulle previsioni di conversione finale

Come si vede, aumentando parComb aumenta l'aliquota del calore prodotto dalla combustione dei volatili che viene trasferita alla particella: di conseguenza il modello predice delle conversioni finali maggiori, sia alle TR più basse che alle TR più elevate. D'altra parte si può vedere dalla tabella che l'influenza di questo parametro è contenuta anche nelle condizioni di maggiore reattività delle particelle.

I parametri parDif e parConv sono stati introdotti per indagare la risposta in termini di conversione finale prevista dal modello al variare del trasporto diffusivo di O₂ interno alla particella e del trasporto convettivo di calore esterno alla particella. Riteniamo, infatti, che questo possa servire per testare la validità delle equazioni di trasporto impiegate nel modello. L'influenza dei parametri parDif e parConv sulle previsioni finali di conversione è riportata nelle seguenti tabelle:

	zspan=2*10 ⁻⁴ m; nst=20;		
	TR=1073 K	TR=1273 K	
	xo20=0.21	xo20=0.03	xo20=0.21
parDif=0.5	0.24082	0.19904	0.32449
parDif=1 (default)	0.2572	0.20414	0.37477

Tab. 4.1.5: Effetto del parametro parDif sulle predizioni di conversione finale

	zspan=2*10 ⁻⁴ m; nst=20;		
	TR=1073 K	TR=1273 K	
	xo20=0.21	xo20=0.03	xo20=0.21
parConv=0.5	0.36073	0.20875	0.44491
parConv=1 (default)	0.2572	0.20414	0.37477
parConv=2	0.16252	0.17188	0.39074

Tab. 4.1.6: Effetto del parametro parConv sulle predizioni di conversione finale

Come si vede l'influenza di parDif è univoca: diminuendo la velocità di diffusione di O₂ all'interno delle particelle la conversione complessiva diminuisce.

L'influenza del parametro parConv, invece, è più ambigua: nei casi in cui la reattività della particella, rispetto alla reazione di ossidazione del char, è minore ma non trascurabile (TR minori o basse xo20) una diminuzione di parConv favorisce la conversione perchè consente alle particelle di trattenere più a lungo, nella parte terminale del reattore, il calore prodotto per reazione (Vd Fig.4.1.3).

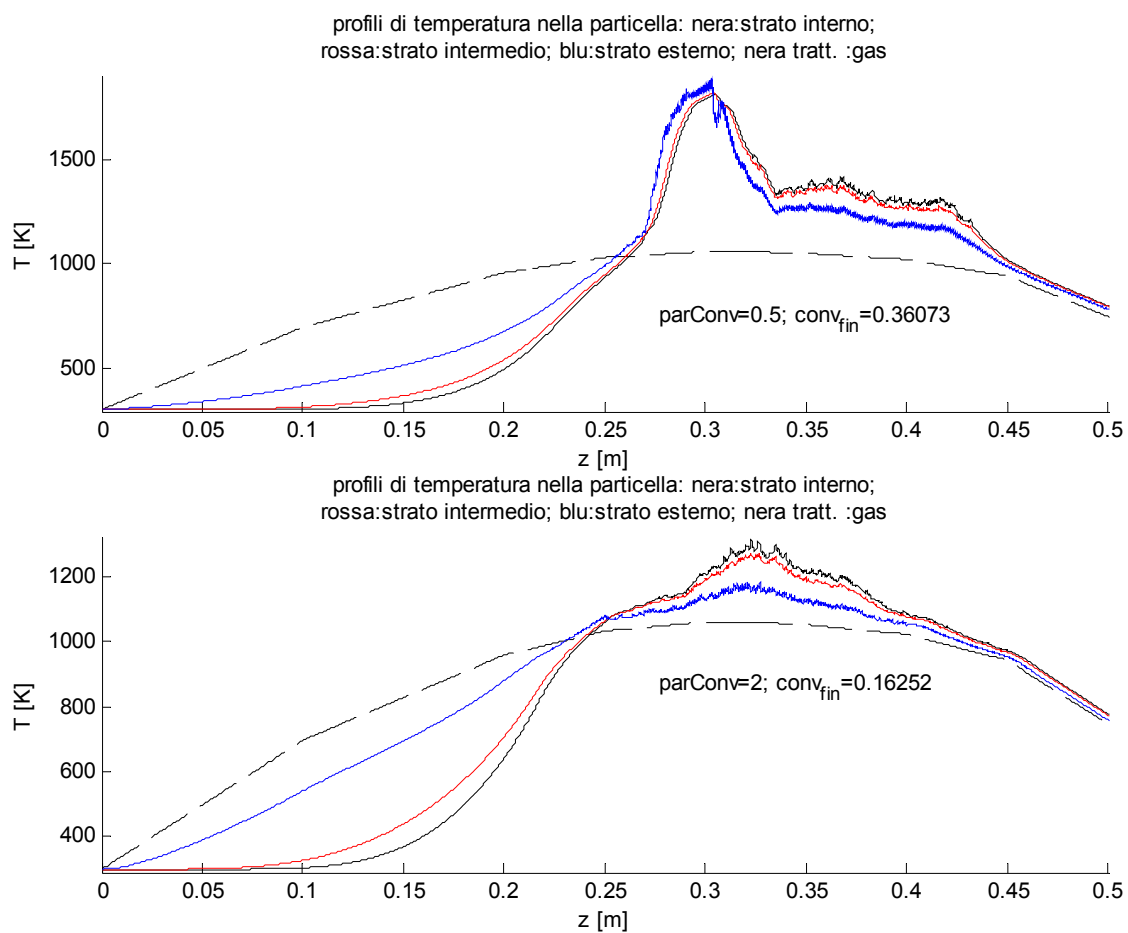


Fig. 4.1.4: Influenza di parConv sui profili di temperatura delle particelle;
TR=1073 K; xo20=0.21

4.2: Effetto delle condizioni operative

Uno dei motivi principali per cui abbiamo intrapreso la modellazione del DTR è stato quello di acquisire uno strumento utile per l'analisi della storia termica delle particelle e per la predizione delle conversioni attese al variare dei parametri operativi impostati in un determinato trattamento termico.

Il modello consente di variare tutti i possibili parametri operativi dell'apparecchiatura, riassunti nella seguente tabella:

Condizioni operative	
TR	temperatura nominale delle resistenze [K]
Ting	temperatura ingresso del gas [K]
Tinp	temperatura ingresso delle particelle [K]
Pg	pressione del gas nel DTR [Atm]
G1	portata di gas di trasporto [l/min]
G2	portata di gas di secondario [l/min]
Gk	portata di fuel [g/min]
xo20	percentuale iniziale di O ₂ nel gas
dp0	diametro iniziale delle particelle [micron]
x0	frazione di massa rimasta nella fase solida rispetto al campione tal quale

Tab. 4.2.1: Parametri operativi dell'apparecchiatura

In pratica, però, i parametri operativi più importanti, sui quali concentreremo la nostra attenzione, sono:

- La temperatura nominale delle resistenze (TR)
- La concentrazione iniziale di O₂ nel gas di trasporto (xo20)
- Il diametro (nominale) iniziale delle particelle (dp0)
- La temperatura di ingresso del gas (Ting)
- La portata di gas di trasporto (G1)

4.2.1: Effetto della temperatura nominale delle resistenze e della concentrazione iniziale di O_2

Nelle seguenti figure sono riportati i risultati di alcune simulazioni effettuate con il carbone Kema che illustrano l'influenza della temperatura nominale delle resistenze sulla conversione e sulla storia termica delle particelle.

Le prove sono state effettuate facendo variare soltanto la temperatura delle resistenze (TR), la concentrazione iniziale di O_2 (x_{O_2}) e il numero di strati della particella (Vd ultima colonna Tab. 4.1.1). Tutti gli altri parametri del modello sono stati fissati al valore di default (compreso $z_{span}=2 \cdot 10^{-4}$ m).

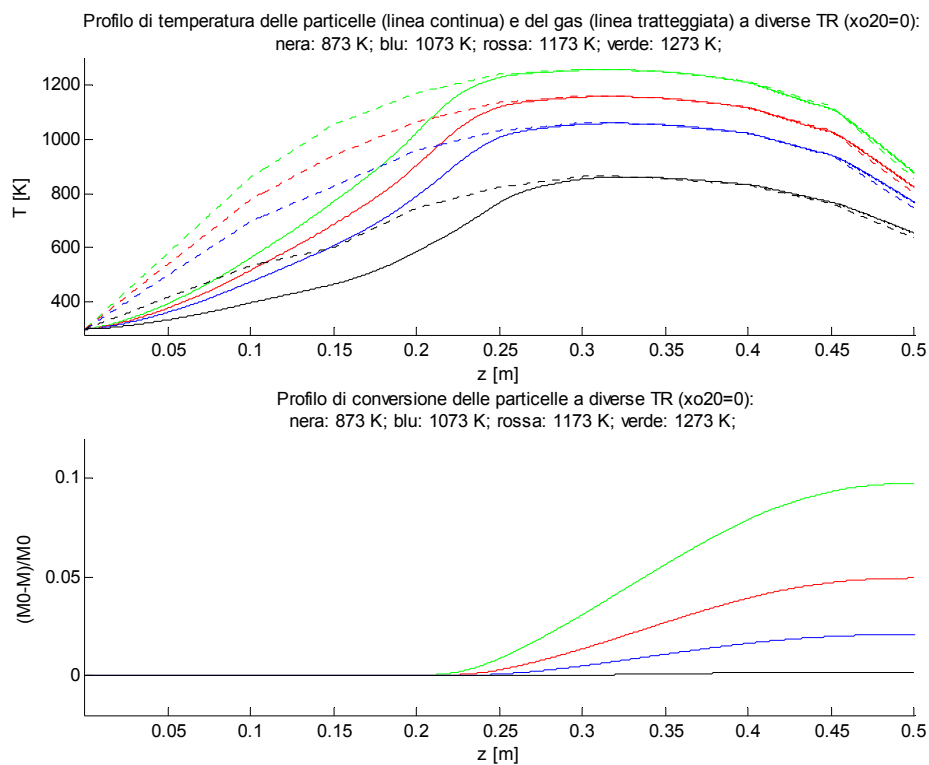


Fig. 4.2.1: Profilo di temperatura e di conversione delle particelle a diverse TR ($x_{O_2}=0$)
nera: 873 K; blu: 1073 K; rossa: 1173 K; verde: 1273 K;

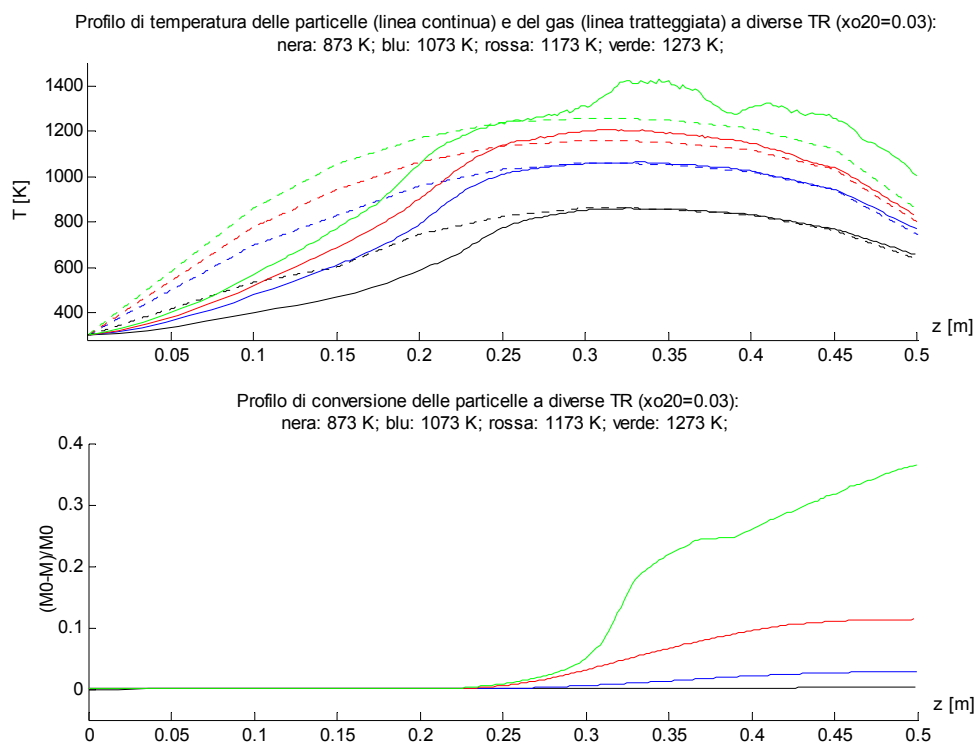


Fig. 4.2.2: Profilo di temperatura e di conversione delle particelle a diverse TR ($x_{O2}=0.03$)
nera: 873 K; blu: 1073 K; rossa: 1173 K; verde: 1273 K;

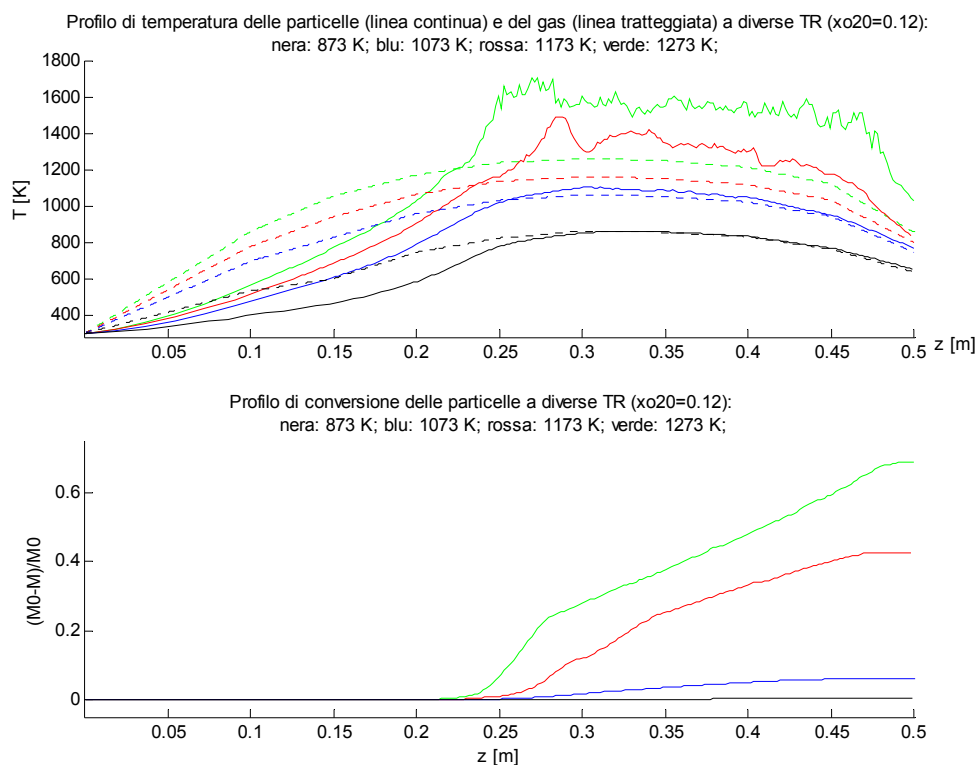


Fig. 4.2.3: Profilo di temperatura e di conversione delle particelle a diverse TR ($x_{O2}=0.06$)
nera: 873 K; blu: 1073 K; rossa: 1173 K; verde: 1273 K;

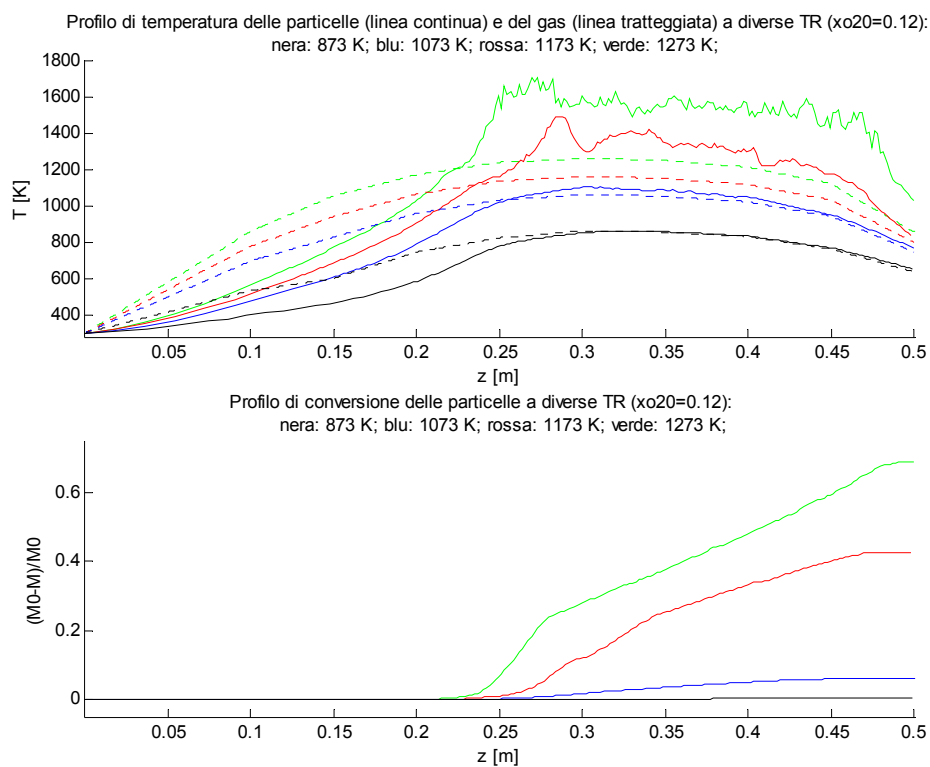


Fig. 4.2.4: Profilo di temperatura e di conversione delle particelle a diverse TR ($x_{O2}=0.12$)
nera: 873 K; blu: 1073 K; rossa: 1173 K; verde: 1273 K;

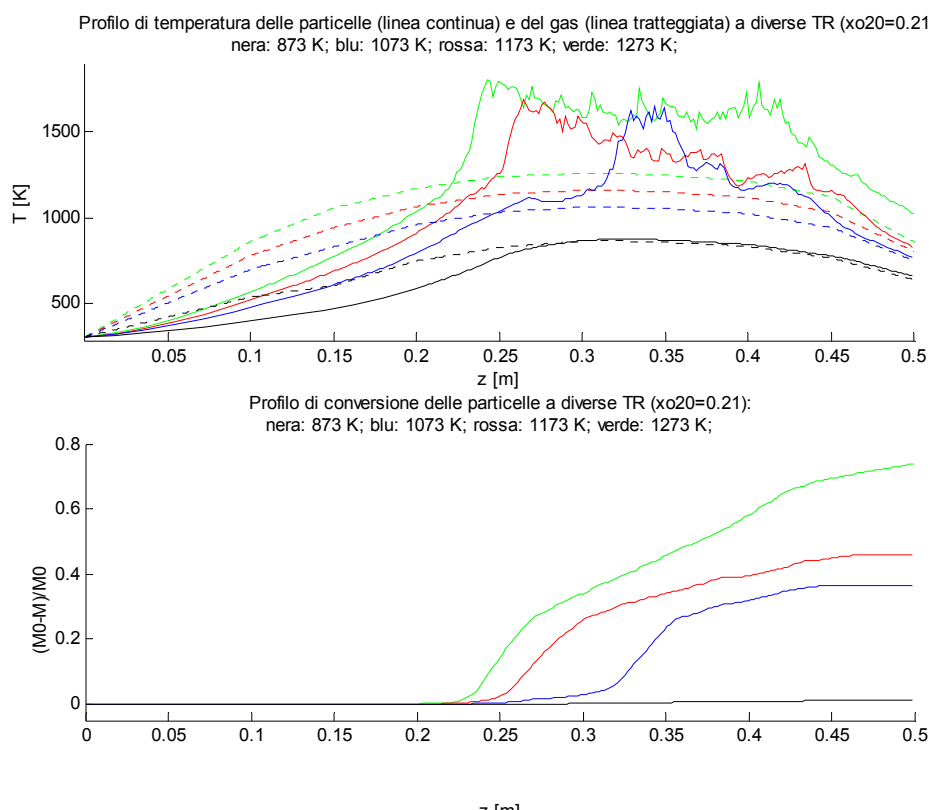


Fig. 4.2.5: Profilo di temperatura e di conversione delle particelle a diverse TR ($x_{O2}=0.21$)
nera: 873 K; blu: 1073 K; rossa: 1173 K; verde: 1273 K;

Come si vede all'aumentare di x_{O_2} aumentano le conversioni a parità di TR e cambiano significativamente i profili di temperatura. Nel caso con $x_{O_2}=0$ la particella nella prima parte del reattore si riscalda portandosi alla temperatura del gas; il gas e le particelle hanno praticamente la stessa temperatura in tutta la parte centrale del reattore; solo verso la fine la temperatura delle particelle risulta lievemente superiore perchè la loro maggiore inerzia termica le porta a raffreddarsi più lentamente. Man mano che x_{O_2} aumenta, il calore sviluppato dall'ossidazione del char determina una divergenza dei profili termici di gas e particelle: nel profilo di temperatura delle particelle si hanno picchi evidenti e prolungati a partire dalle prove condotte a TR più grandi fino alla prova condotta a TR=1073 K (per $x_{O_2}=0.21$).

L'accordo con i dati sperimentali (tratti dalla tesi di Linda Tomei) è ottimale, per $z_{span}=2 \cdot 10^{-4}$ m con $n_{str}=32$ (un numero di strati comunque abbastanza alto). Si ha:

	873	1073	1173	1273
risultati sperimentali ($x_{O_2}=0.21$)	0.05	0.3871	0.4242	0.6346
predizioni del modello ($x_{O_2}=0.21$)	0.0115	0.3646	0.4593	0.6632

Tab. 4.2.2: Confronto delle previsioni del modello con i dati sperimentali disponibili

Anche se il modello sottostima la conversione a TR=873 K e tende a sovrastimare leggermente la conversione alle TR superiori possiamo comunque ritenerci soddisfatti del risultato.

Infine, per illustrare meglio come varia la conversione finale predetta dal modello con TR e x_{O20} , nelle seguenti due figure presentiamo l'andamento della conversione finale rispetto a TR con x_{O20} parametrico e rispetto a x_{O20} con TR parametrico:

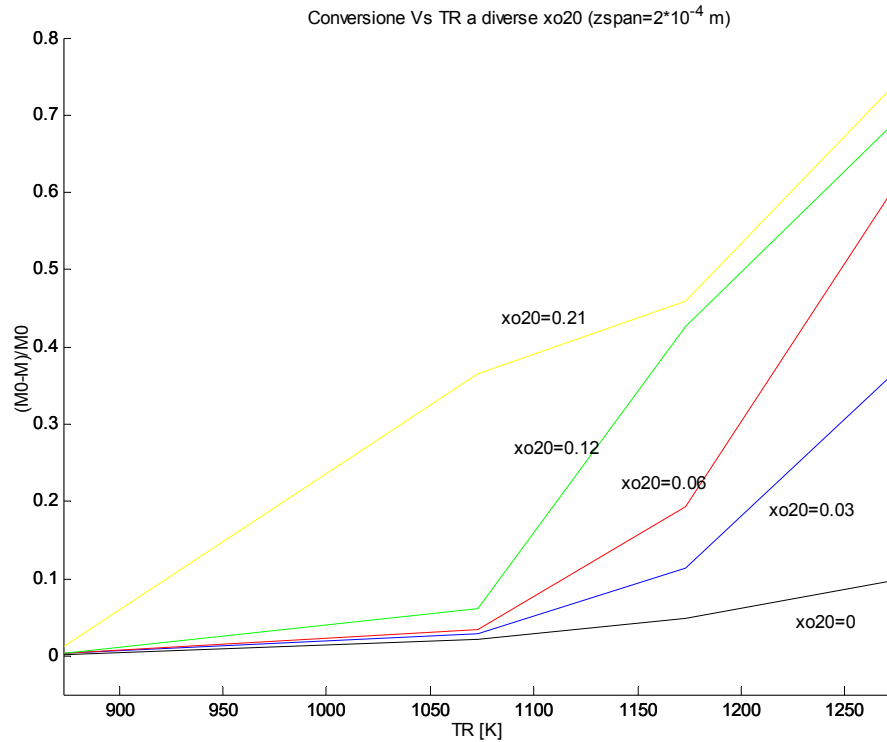


Fig. 4.2.6: Conversione Vs TR a diverse x_{O20}

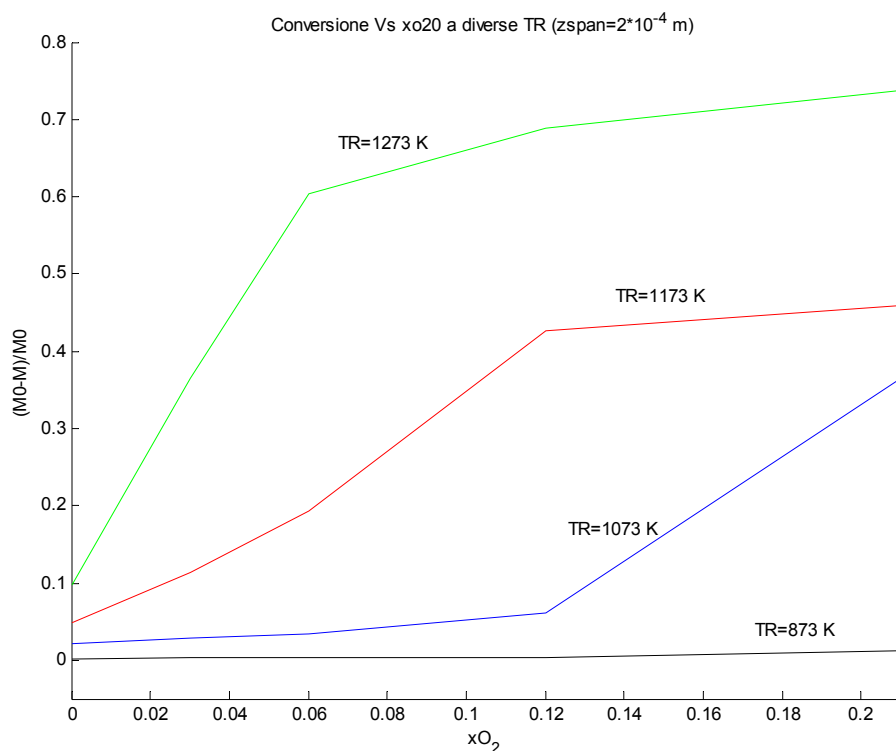


Fig. 4.2.7: Conversione Vs xo20 a diverse TR

In particolare dal grafico della conversione rispetto a TR con xo20 parametrico si può apprezzare quella che sembra una indicazione della temperatura di ignizione del char: a questa temperatura (~1070 K) i grafici relativi a trattamenti termici in atmosfera ossidante divergono rispetto al grafico relativo a xo20=0. Solo il grafico relativo ad xo20=0.21 diverge molto prima di questa temperatura (addirittura prima di 873 K).

Dal grafico della conversione rispetto a xo20 con TR parametrico si può apprezzare, invece, la maggiore conversione dovuta alla presenza di un'atmosfera più o meno ossidante alle diverse temperature.

4.2.2: Effetto del diametro nominale iniziale delle particelle

Il diametro delle particelle impiegate negli esperimenti si è dimostrato un parametro molto influente sulla conversione finale ottenuta in un determinato trattamento termico nel drop tube. In verità, a rigore non si può parlare di un vero e proprio diametro delle particelle: nelle prove si impiegano particelle di dimensioni tali da rendere impossibile la selezione accurata di un ristretto range di diametri mediante vagliatura. Inoltre, le particelle, in particolar modo delle biomasse ma anche del carbone, hanno spesso delle forme tutt'altro che sferiche: quindi la loro caratterizzazione con un solo parametro dimensionale non è

altro che una schematizzazione. I dati sperimentali cui ci siamo riferiti sono, come detto, tratti dalla tesi di laurea di Linda Tomei e sono relativi a particelle appartenenti ad una sola classe dimensionale fra i 75 e i 150 μm . Nella stessa tesi abbiamo trovato che la mediana della distribuzione dei diametri valeva 90-100 μm , per cui noi abbiamo scelto 100 μm come diametro nominale di default del modello, impiegato nella maggior parte delle simulazioni. Malgrado non siano riportati i risultati delle prove effettuate con particelle della classe dimensionale superiore (150-300 μm), sempre nella stessa tesi si riferisce di conversioni marcatamente inferiori per questa classe dimensionale rispetto alla classe dimensionale considerata.

Nei seguenti grafici si illustra l'influenza del diametro sulle predizioni di conversione finale delle particelle e si evidenzia l'influenza, anche per uno stesso diametro, di differenti scelte del parametro b_1 (Vd Par. 4.1.2).

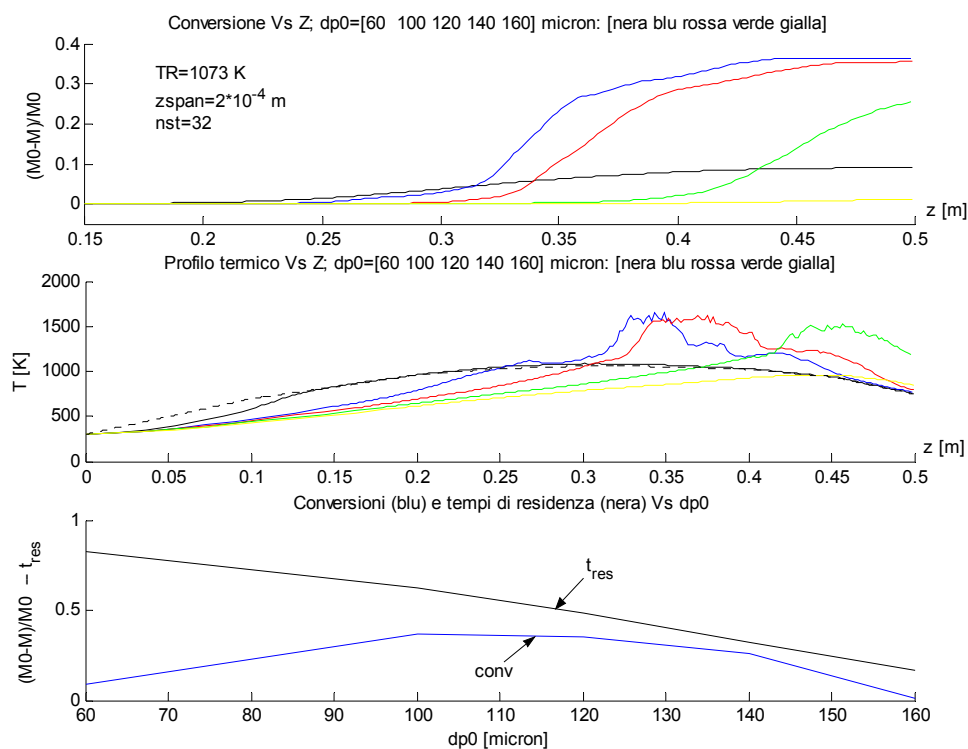


Fig. 4.2.8: Conversioni Vs Z ($TR=1073\text{ K}$); $dp_0=[60\ 100\ 120\ 140\ 160]\ \mu\text{m}$:
(curve nera blu rossa verde e gialla)

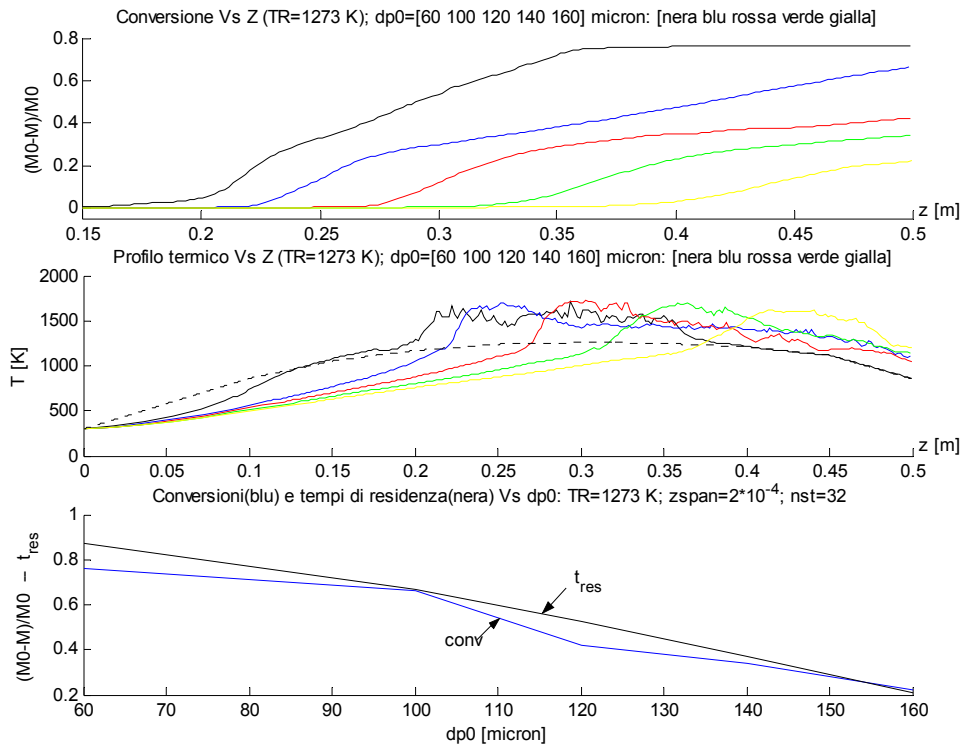


Fig. 4.2.9: Conversioni Vs Z (TR=1273 K); dp0=[60 100 120 140 160] μm :
(curve nera blu rossa verde e gialla)

Come si vede a 1273 K la diminuzione della conversione finale all'aumentare di dp0 (3° grafico, curva blu) è monotona; invece, a 1073 K la conversione finale prevista dal modello presenta un massimo fra 60 e 100 μm . Ciò a dimostrazione del fatto che la conversione finale prevista è influenzata da molteplici fattori fra loro competitivi:

- il maggior diametro delle particelle determina una maggiore inerzia: infatti, la massa delle particelle (e quindi la quantità di moto iniziale e la forza di gravità che tende ad accelerare il moto) cresce con d_p^3 , mentre la forza di attrito (che tende a rallentare il moto) cresce con d_p^2 . Di conseguenza particelle di maggior diametro percorrono il DTR con velocità mediamente maggiori e hanno un tempo di residenza minore (3° grafico, curva nera)
- il maggior diametro determina anche una maggiore inerzia termica e una maggiore resistenza alla diffusione di O_2 negli strati interni della particella. Di conseguenza le particelle di diametro maggiore si scaldano più lentamente (Vd profilo termico) e sono inizialmente meno reattive.
- D'altra parte le particelle di diametro maggiore si raffreddano più lentamente e trattengono più a lungo il calore prodotto per reazione in seno alla particella. dunque, la fase di reazione si prolunga nella parte terminale del reattore.

Per quanto riguarda l'effetto di b_1 , nella seguente figura sono riportati il grafico della conversione rispetto alla coordinata assiale nel reattore per particelle con lo stesso dp_0 e valori del parametro b_1 differenti:

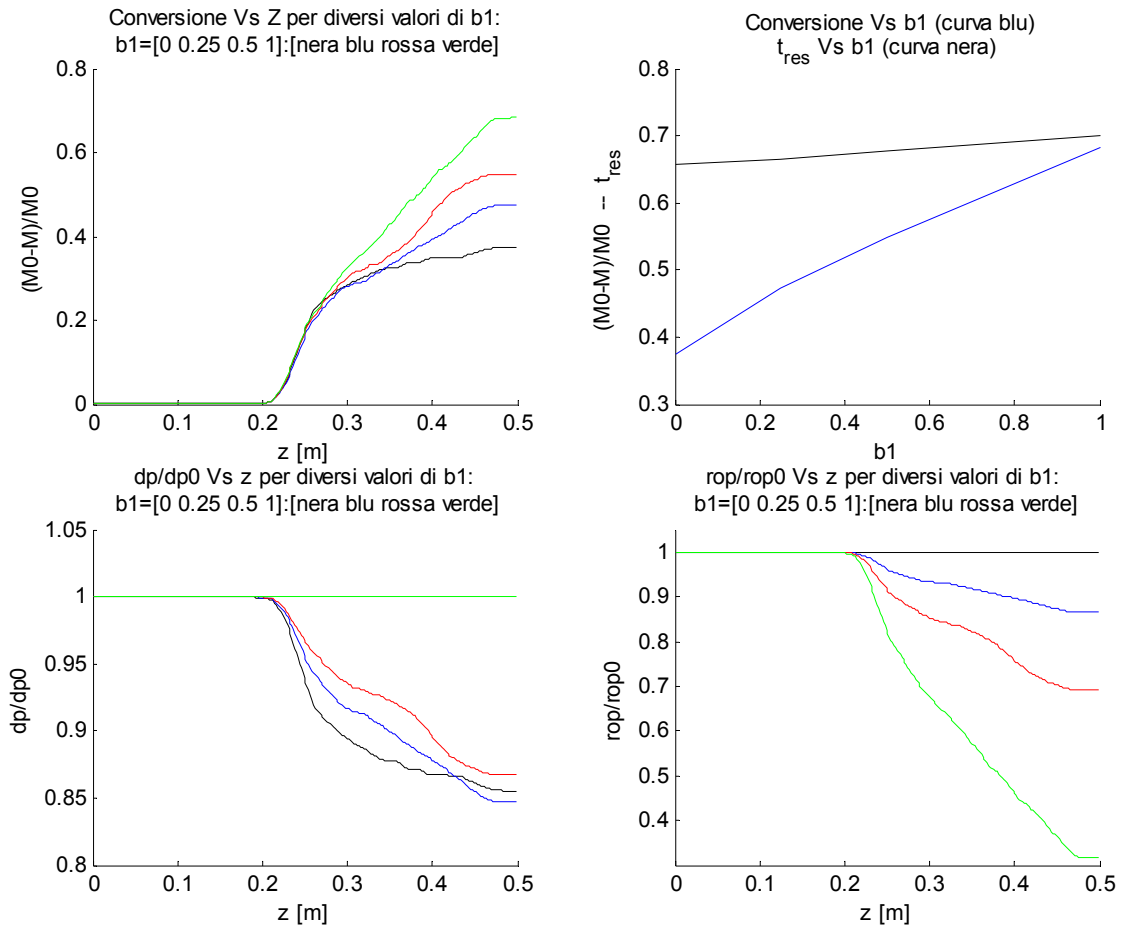


Fig. 4.2.10: Effetto del parametro b_1 sulla conversione e corrispondenti variazioni di d_p e di ρ_p per una prova condotta con $TR=1273$ K, $dp_0=100 \mu\text{m}$ $z_{span}=2 \cdot 10^{-4}$ e $nst=20$

Come si vede un aumento di b_1 determina un considerevole aumento della conversione. Questo è il risultato di diversi fattori:

- all'aumentare di b_1 la densità delle particelle diminuisce, con la conversione, più del diametro: di conseguenza l'inerzia delle particelle diminuisce di più di quanto non faccia la forza di attrito.
- b_1 influenza ε_p : quindi la misura dell'area dei pori disponibile per la diffusione di O_2 , il diametro medio dei pori d_{med} , la diffusività efficace di O_2 e la conducibilità efficace

4.2.3: Effetto delle altre condizioni operative

Gli ultimi due parametri del modello relativi alle condizioni operative che vogliamo analizzare sono la temperatura di ingresso del gas (T_{ing}) e la portata di gas di trasporto (G_1).

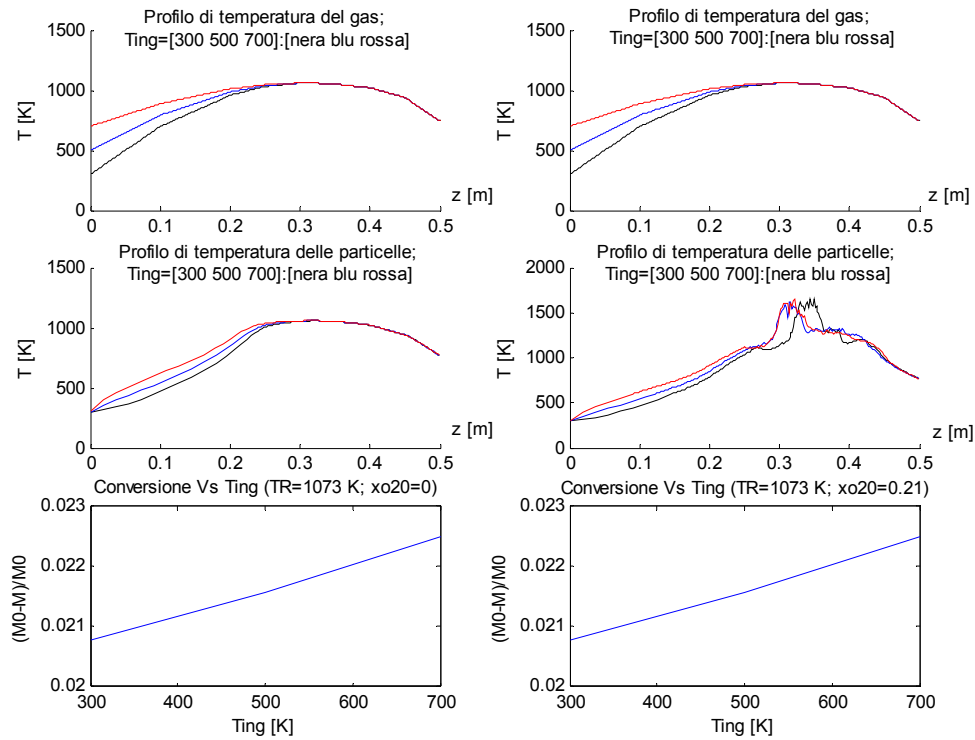


Fig. 4.2.11: Influenza della temperatura di ingresso del gas (T_{ing}) sulla conversione ($TR=1073$ K; $xo20=[0 \ 0.21]$; $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m; $nst=32$)

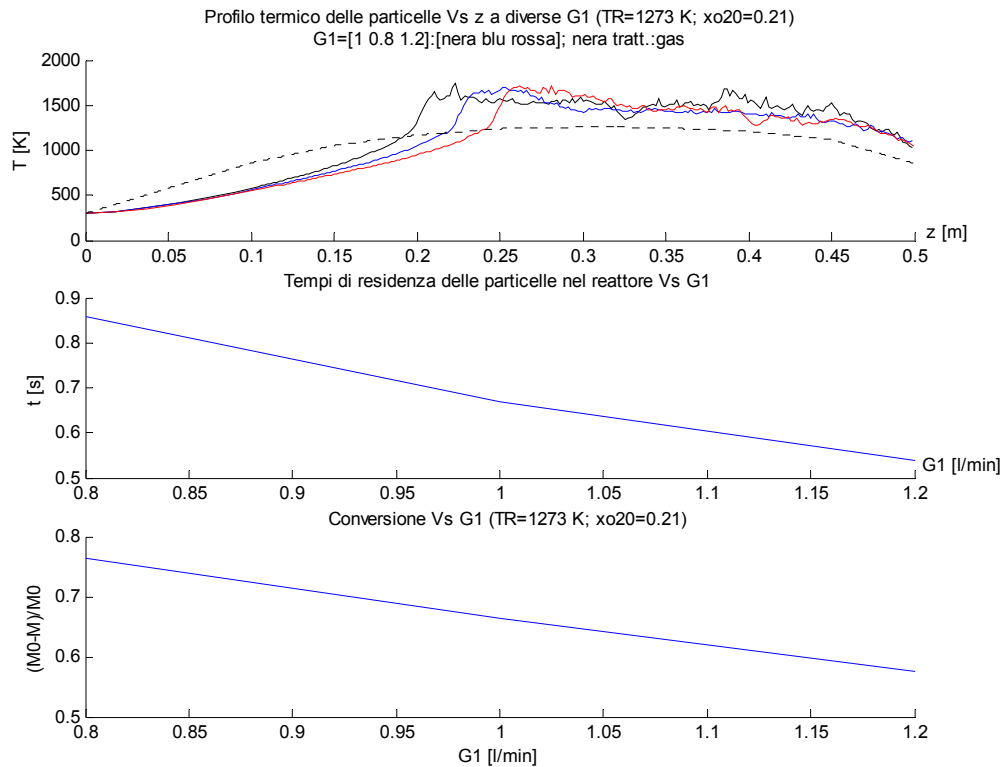


Fig. 4.2.12: Influenza della portata di gas di trasporto (G1) sul profilo termico, sulla conversione e sul tempo di permanenza delle particelle nel reattore (TR=1273 K, $z_{span}=2 \cdot 10^{-4}$ m; nst=32)

Come si vede dalla Fig. 4.2.11, la variazione di T_{ing} influisce solo sulla fase iniziale del riscaldamento della particella, per le ipotesi fatte in fase di “generazione” del profilo termico del gas (Vd Par. 3.3.3): questo determina, sia in situazioni di bassa che di moderata reattività (TR=1073 K, $x_{o20}=[0 \ 0.21]$), in un aumento poco significativo (<10%) della conversione finale prevista dal modello.

La portata di gas di trasporto G1 (Vd Fig. 4.2.12), invece, influenzando significativamente sul tempo di residenza delle particelle (che passa da più di 0.8 s per G1=0.8 l/min a meno di 0.6 s per G1=1.2 l/min), ha un’influenza più marcata anche sulla conversione.

4.3: Effetto dei parametri geometrici del reattore

Ricordiamo (Vd Par 3.4.5) che i parametri geometrici del reattore che il modello consente di cambiare sono i seguenti:

Parametri geometrici del reattore	
Dt	diametro interno del capillare di iniezione [m]
Df	diametro interno del DTR [m]
zx1	lunghezza del tratto iniziale del DTR (non riscaldato) [m]
zx2	lunghezza del tratto centrale del DTR (riscaldato) [m]
zx3	lunghezza del tratto finale del DTR (non riscaldato) [m]

Tab. 4.3.1: Parametri geometrici del reattore

A priori si può dire che l'effetto di una diminuzione di Dt (diametro del capillare di iniezione) avrà qualitativamente lo stesso effetto di un aumento di G1. Da entrambi questi parametri, infatti, dipende la velocità iniziale con cui le particelle vengono iniettate nel reattore:

$$G1 = \rho_0 \cdot v_0 \cdot A_p = \rho_0 \cdot v_0 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot Dt^2 \Rightarrow v_0 = \frac{4 \cdot G1}{\pi \cdot \rho_0 \cdot Dt^2}$$

in unità di misura coerenti ($\Rightarrow [G1]=\text{m}^3/\text{s}$; $[\rho_0]=\text{kg}/\text{m}^3$; $[Dt]=\text{m}$).

Poichè il tempo di permanenza delle particelle nel reattore diminuisce se la velocità iniziale con cui queste vengono iniettate nel reattore aumenta, si capisce che il tempo di residenza e la conversione realizzabile, a parità di lunghezza del reattore, sarà maggiore diminuendo G1 ed aumentando Dt (compatibilmente con le esigenze di trasporto pneumatico delle particelle).

Un altro parametro che ha influenza a questo riguardo è zx1 (lunghezza del tratto non riscaldato all'ingresso del reattore). Poichè le particelle iniziano a rallentare da quando escono dal capillare di iniezione, se zx1=0 (com'è nel caso di default) tutta la fase di rallentamento delle particelle avviene nel tratto riscaldato dello stesso, diminuendo il tempo di permanenza delle particella nella zona "utile" del reattore. Al crescere di zx1 ci attendiamo, quindi, un aumento della conversione finale.

Il diametro del tubo di reazione, invece, influenza solo la velocità limite del gas che le particelle approssimano solo nella parte terminale del reattore. Ci aspettiamo, quindi, che la variazione di questo parametro abbia un'influenza marginale sul tempo di residenza e sulla conversione finale attesa delle particelle.

La lunghezza del tratto finale (non riscaldato) del reattore è stata introdotta come parametro nel modello (zx3) solo al fine di studiare la fase di raffreddamento delle particelle nel flusso di gas di trasporto. Questo può essere interessante nei casi in cui si vede che le particelle arrivano ancora calde al termine della tratto simulato e che la reazione non è ancora spenta.

Infine, la lunghezza del tratto riscaldato (zx2) è il parametro relativo alla geometria del reattore più importante. Una delle finalità per cui è stato realizzato il modello, infatti, è stata quella di guidare la progettazione di un apparecchiatura sperimentale (del genere del DTR del centro ENEL Produzione e Ricerca di Pisa) da realizzare all'Università. La lunghezza più opportuna da assegnare a zx2 (in base alle finalità degli esperimenti che si intende realizzare con il DTR e in considerazione del fatto che il forno è decisamente il componente più costoso di tutta l'apparecchiatura) è una delle risposte più importanti che si spera di ottenere dal modello.

Nelle seguenti figure riportiamo i risultati di un gruppo di simulazioni che ci sono sembrate significative per illustrare qualitativamente e dare un'idea quantitativa dell'influenza che i parametri geometrici del reattore hanno sulla conversione finale e sul tempo di residenza delle particelle.

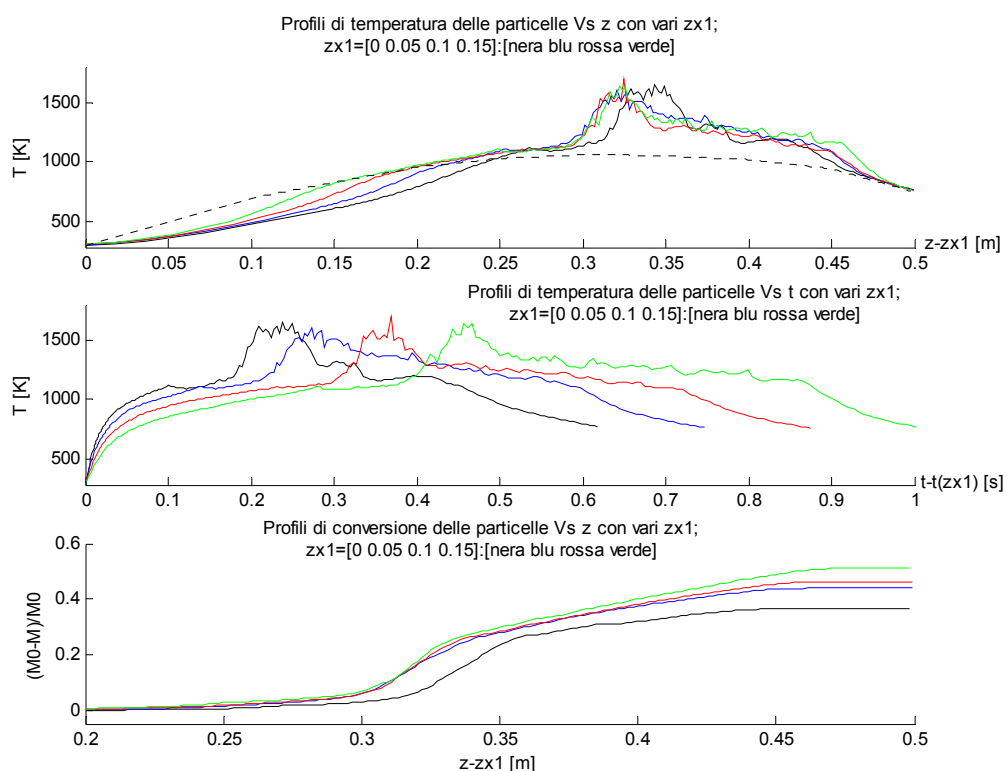


Fig. 4.3.1: Effetto di una variazione di z_{x1} sul profilo termico e di conversione delle particelle ($T_R=1073 \text{ K}$; $x_{o20}=0.21$; $z_{span}=2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$; $n_{st}=32$)

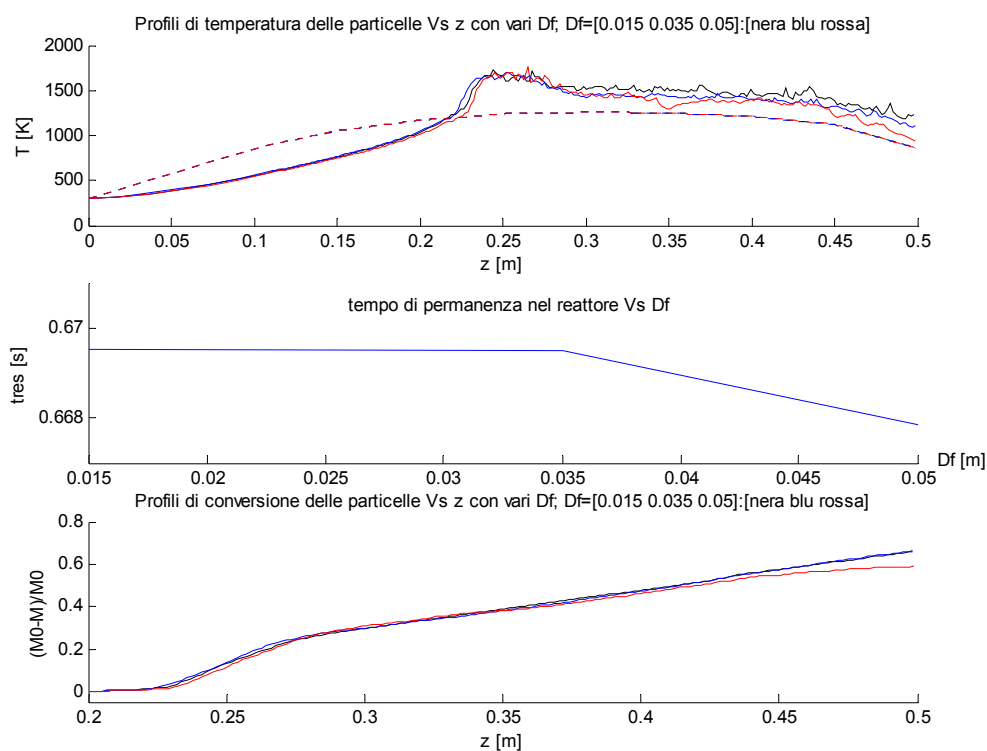


Fig. 4.3.2: Effetto di una variazione di D_f sul profilo termico e di conversione delle particelle ($T_R=1073 \text{ K}$; $x_{o20}=0.21$; $z_{span}=2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$; $n_{st}=32$)

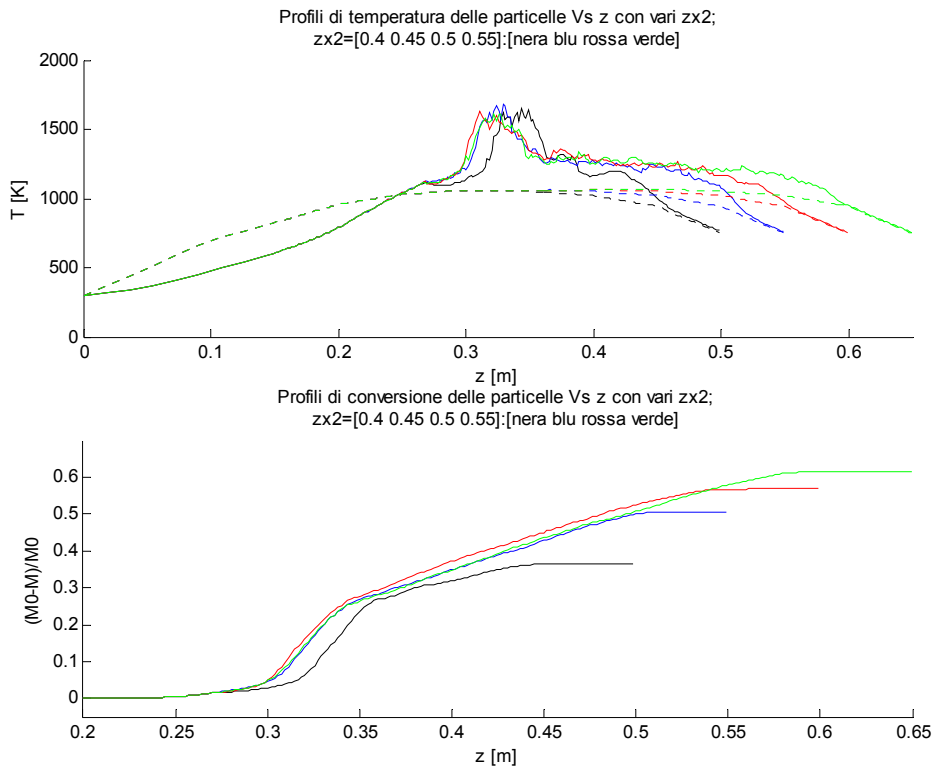


Fig. 4.3.3: Effetto di una variazione di z_{x2} sul profilo termico e di conversione delle particelle ($T_R=1073$ K; $x_{o20}=0.21$; $z_{span}=2 \cdot 10^{-4}$ m; $n_{st}=32$)

Come si vede dalla Fig. 4.3.1, l'effetto sulla conversione di un aumento di z_{x1} è tutt'altro che trascurabile. Abbiamo messo a confronto i profili termici rispetto alla coordinata z - z_{x1} nel reattore e, come si vede, i picchi di temperatura quasi si ricalcano: questo perchè operiamo in condizioni favorevoli a una reattività moderata delle particelle (1073 K), per cui delle piccole differenze nella fase di riscaldamento (notare la traslazione dei profili nel primo tratto del reattore) non determinano grosse differenze nella successiva fase di reazione. Inoltre, allungando il reattore nella parte iniziale, anche le modalità di raffreddamento delle particelle non cambiano molto. Se però confrontiamo i profili di temperatura rispetto al tempo di permanenza "utile" nel reattore (vale a dire sottraendo il tempo che le particelle impiegano a percorrere il tratto z_{x1}), si vede che allungando z_{x1} il tempo di permanenza delle particelle all'interno della zona riscaldata si dilata (da cui la maggiore conversione). D'altra parte rallentando il moto delle particelle nel reattore si produce anche l'effetto indesiderato di ridurre la velocità di riscaldamento (heating rate) delle particelle.

Se analizziamo i dati relativi ai primi istanti dopo l'ingresso nella zona riscaldata si ha il seguente andamento delle temperature:

t-t(zx1) [s]		0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.1
zx1=0	T [K]	332.7	506.2	679.4	807.2	891.4	948.5	993.2	1030.8	1069.1	1102.9
	HR [K/s]	3270	17350	17320	12780	8420	5710	4470	3760	3830	3380
zx1=0.05	T [K]	326.5	471.8	620.8	735	819	879.1	923.8	956.7	984.1	1006.5
	HR [K/s]	2650	14530	14900	11420	8400	6010	4470	3290	2740	2240
zx1=0.1	T [K]	320	435.3	562.7	661.9	736.6	792	835.7	869.2	897.2	920.2
	HR [K/s]	2000	11530	12740	9920	7470	5540	4370	3350	2800	2300
zx1=0.15	T [K]	315	397.8	501.1	588.3	655.1	706.3	746.8	779.2	806.5	828.8
	HR [K/s]	1500	8280	10330	8720	6680	5120	4050	3240	2730	2230

Come si vede aumentando zx1 da 0 a 0.15 si assiste a una diminuzione dell'HR massimo da 17350 K/s a 10330 K/s. L'HR medio nei primi 0.1 s vale, invece:

HR ($\Delta T/0.1$ s) [K/s]	zx1=0	zx1=0.05	zx1=0.1	zx1=0.15
	7702	6800	6002	5138

Occorre dire che un allungamento di zx1 oltre 0.2 m non ha più molto effetto dal momento che, con la G1 e il Dt di default, le particelle impiegano circa 0.2 m per rallentare alla velocità del gas.

Come si vede dalla Fig. 4.3.2, il parametro Df (diametro del tubo di reazione) ha un effetto trascurabile sulla conversione delle particelle: c'è solo da notare che, contrariamente alle attese, aumentando significativamente Df non si osserva un aumento della previsione di conversione (sebbene sia correttamente previsto un lieve aumento del tempo di permanenza delle particelle nel reattore). Ciò può essere spiegato considerando che, per come è modellato lo scambio radiativo (Vd Par 3.4.1), aumentando il diametro del tubo di reazione aumenta anche la velocità con cui le particelle si raffreddano nella parte terminale del reattore.

Infine, nella Fig. 4.3.3 è illustrato l'effetto di un allungamento della zona riscaldata del reattore: come si vede, questo effetto è molto significativo in quanto, aumentando zx2, non solo aumenta il tempo di permanenza delle particelle nella zona riscaldata ma aumenta anche la temperatura media dell'ambiente di reazione in questa zona. Ciò può favorire una reattività più vivace delle particelle anche nei casi in cui la TR non è molto elevata.

4.4 Effetto dei parametri chimico-fisici del fuel

Al fine di valutare la coerenza delle risposte del modello a una variazione dei parametri chimico-fisici del fuel, abbiamo ritenuto che non avesse senso fisico variare uno per uno tali parametri. Anche non disponendo di dati sperimentali utili per effettuare una validazione delle predizioni del modello relativamente a prove effettuate con delle biomasse, nelle seguenti figure riportiamo il confronto delle predizioni ottenute dal modello utilizzando parametri operativi analoghi e i parametri chimico-fisici relativi al kema e a una biomassa. I parametri chimico-fisici impiegati nelle elaborazioni del modello relativamente al kema e alla biomassa selezionata (legno di pino bianco) valgono rispettivamente:

Carbone Kema						
propPart: Proprietà particella	$\rho_{p0}=1100 \text{ [kg/m}^3\text{]}$		$C_p=1365 \text{ [J/(kg}^{\circ}\text{K)]}$		$\varepsilon=0.9$	$k_c=0.26 \text{ [W/(m}^{\circ}\text{K)]}$
carReaz1: caratteristiche della reazione di ossidazione del char	$A1=3265.7 \text{ [Pa}^{-0.6}\text{s}^{-1}\text{]}$	$E_{att1}=80.881\cdot10^6 \text{ [J/kmol]}$	$n1=1$ $m1=0.6$	$DHr1=28.7\cdot10^6 \text{ [J/kg]}$	$x_{fin1}=0.13$	
carReaz2: caratteristiche della 1° reazione di devolatilizzazione	$A2=4125 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_{att1}=87.504\cdot10^6 \text{ [J/kmol]}$	$n1=1$ $m1=0$	$DHr1=-0.488\cdot10^6 \text{ [J/kg]}$	$x_{fin2,1}=0.20769$	
carReaz2: caratteristiche della 2° reazione di devolatilizzazione	$A2=0.26821 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_{att1}=87.504\cdot10^6 \text{ [J/kmol]}$	$n1=1$ $m1=0$	$DHr1=-0.488\cdot10^6 \text{ [J/kg]}$	$x_{fin2,2}=0.32143$	
Tign: temperatura di ignizione del char = 600 [K]	comp: composizione elementare [C,H,N,S] = [0.714 0.045 0.0112 0.0081]			comp1: composizione immediata [moisture ash] = [0.057 0.13]		
ε_0 : grado di vuoto=0.3		dmed0: diametro medio iniziale dei pori = 10^{-6} m				

Tab. 4.4.1: Parametri chimico-fisici del carbone Kema impiegati nel modello

Legno di Pino						
propPart: Proprietà particella	$\rho_{p0}=430 \text{ [kg/m}^3\text{]}$		$C_p=2300 \text{ [J/(kg}^{\circ}\text{K)]}$		$\varepsilon=0.95$	$k_c=0.307 \text{ [W/(m}^{\circ}\text{K)]}$
carReaz1: caratteristiche della reazione di ossidazione del char	$A1=7576.5 \text{ [Pa}^{-0.6}\text{s}^{-1}\text{]}$	$E_{att1}=90.843\cdot10^6 \text{ [J/kmol]}$	$n1=1$ $m1=0.6$	$DHr1=18.1\cdot10^6 \text{ [J/kg]}$		$x_{fin1}=0.017$
carReaz2: caratteristiche della 1° reazione di devolatilizzazione	$A2=960.94 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_{att2,1}=62.771\cdot10^6 \text{ [J/kmol]}$	$n2=1$ $m2=0$	$DHr2=-0.488\cdot10^6 \text{ [J/kg]}$		$x_{fin2,1}=0.40814$
carReaz2: caratteristiche della 2° reazione di devolatilizzazione	$A2=0.04908 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_{att2,2}=18.506\cdot10^6 \text{ [J/kmol]}$	$n2=1$ $m2=0$	$DHr2=-0.488\cdot10^6 \text{ [J/kg]}$		$x_{fin2,2}=0.72897$
Tign: temperatura di ignizione del char = 600 [K]	comp: composizione elementare [C,H,N,S] =[0.53 0.06 0.02 0.008]			comp1: composizione immediata [moisture ash] = [0 0.017]		
ε_0 : grado di vuoto=0.7			dmed0: diametro medio iniziale dei pori = 10^{-5} m			

Tab. 4.4.2: Parametri chimico-fisici del legno di pino impiegati nel modello

Poichè il legno di pino converte molto di più del carbone Kema alle basse TR, per il confronto dei profili di temperatura e conversione abbiamo selezionato delle condizioni operative in cui anche la conversione del carbone fosse significativa.

Nelle seguenti due figure sono riportati il confronto fra i profili di velocità, i tempi di residenza, i profili termici negli strati e i profili di conversione (totale, oxi e devo) del carbone kema e del legno di pino alle TR di 1073 K e di 1273 K:

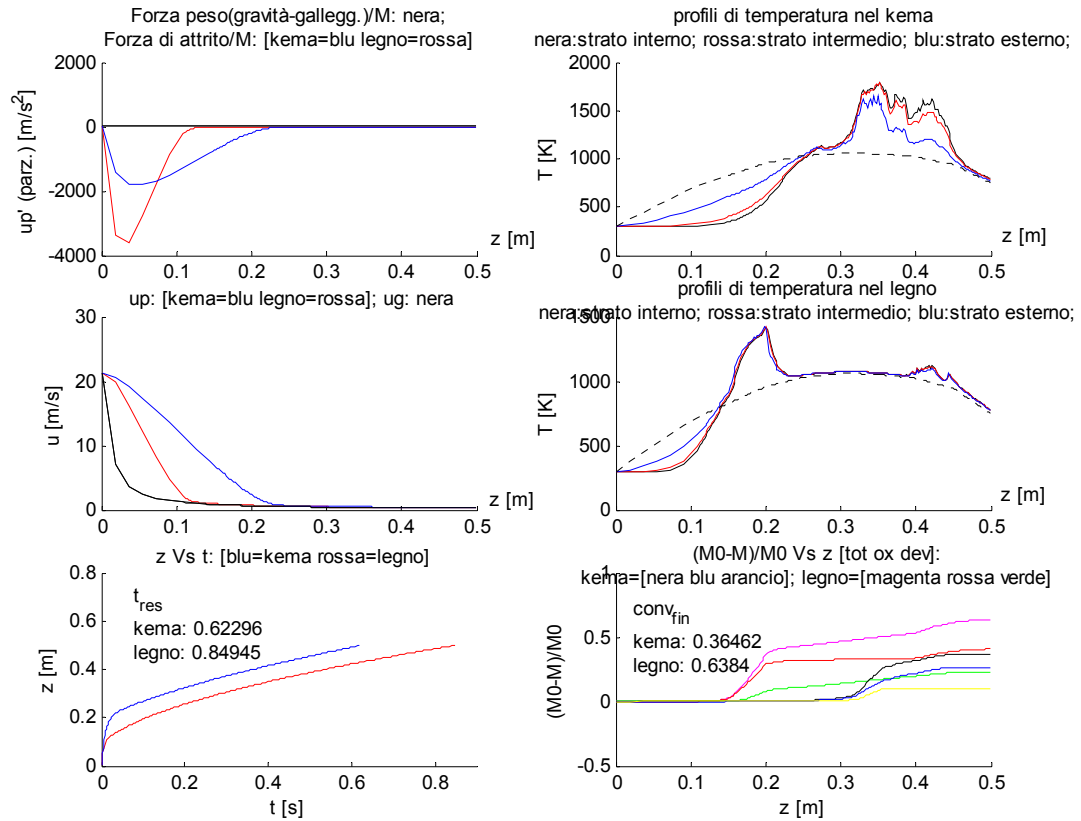


Fig. 4.4.1: Confronto fra i profili di velocità, i tempi di residenza, i profili termici negli strati e i profili di conversione (totale, oxi e devo) del carbone kema e di una biomassa (legno di pino) in condizioni operative favorevoli a una moderata reattività (TR=1073 K, $x_{o20}=0.21$; $z_{span}=2 \cdot 10^{-4}$ m; $n_{st}=[kema: 32; legno: 10]$)

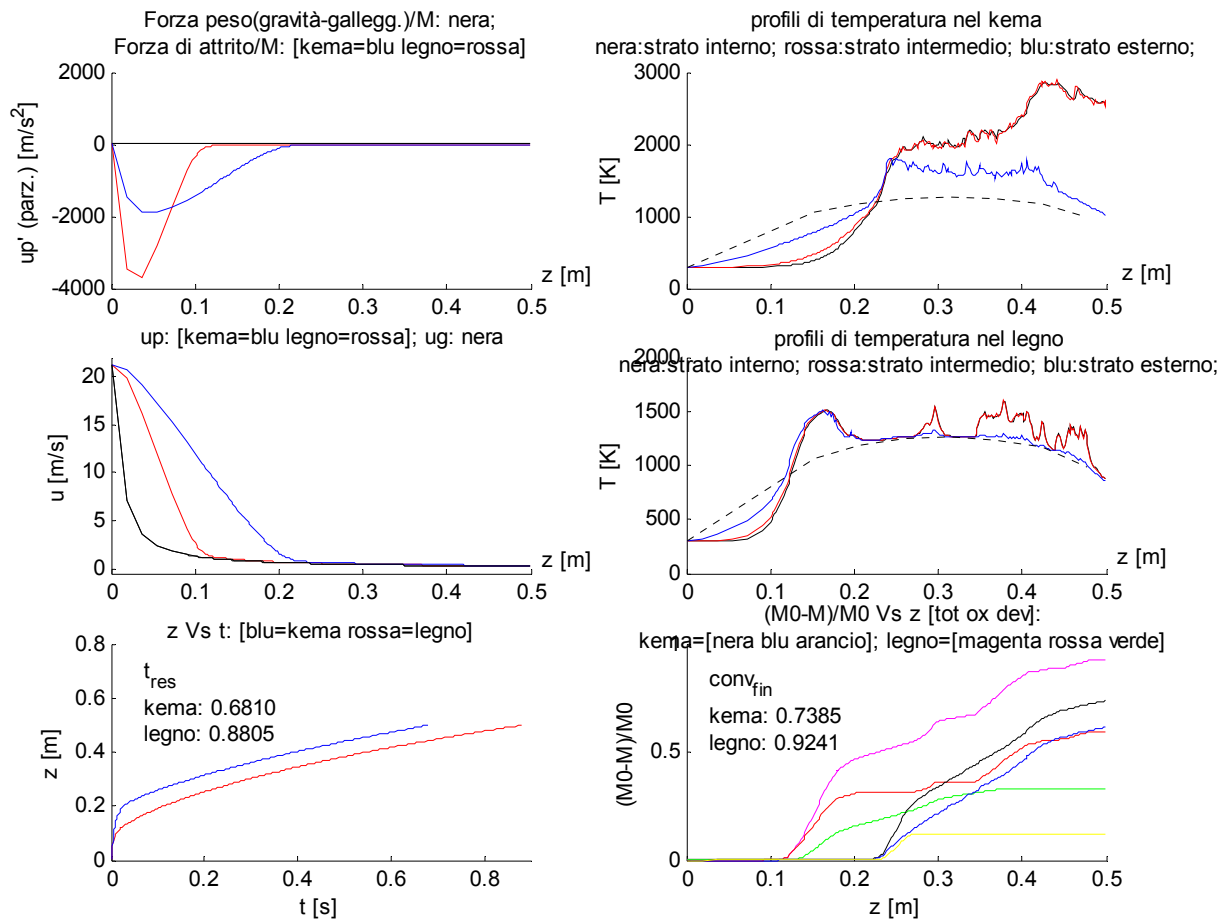


Fig. 4.4.2: Confronto fra i profili di velocità, i tempi di residenza, i profili termici negli strati e i profili di conversione (totale, oxi e devo) del carbone kema e di una biomassa (legno di pino) in condizioni operative favorevoli a una elevata reattività (TR=1273 K, $x_{o20}=0.21$; $zspan=2 \cdot 10^{-4}$ m; $nst=[kema: 40; legno: 10]$)

Infine, nella seguente figura riportiamo il confronto della conversione finale prevista dal modello al variare di TR in ambienti di reazione ossidanti e riducenti:

4.5 Conclusioni e sviluppi futuri

La caratterizzazione su scala di laboratorio dei combustibili solidi secondari (biomasse, RDF, carboni di bassa qualità) è la necessaria premessa per l'impiego di questi materiali in applicazioni pratiche.

Perché i dati ottenuti siano significativi occorre che le condizioni sperimentali siano simili a quelle che si realizzano nelle apparecchiature industriali. Il processo di trattamento termico deve essere caratterizzato da elevate temperature ed elevate velocità di riscaldamento; condizioni che non si riescono ad ottenere nelle tradizionali apparecchiature di laboratorio (termobilancia).

I reattori a letto trascinato si prestano per questo genere di analisi perché operano a temperatura e con velocità di riscaldamento significativamente elevate conservando, però, una relativa semplicità costruttiva e operativa.

In questa tesi abbiamo sviluppato un modello che simula il comportamento di una particella di combustibile sottoposta a trattamento termico in un reattore a letto trascinato. Il modello consente di effettuare simulazioni di trattamenti termici sia in atmosfera riducente (pirolisi) che in atmosfera ossidante (combustione): in questo caso si suppone che la devolatilizzazione termica del combustibile proceda in parallelo con la reazione di ossidazione del char, che avviene in fase eterogenea internamente ai pori della particella. Abbiamo effettuato un'analisi di sensitività del modello al variare dei parametri geometrici del reattore e dei parametri chimico-fisici del combustibile.

Abbiamo anche effettuato un confronto delle previsioni di conversione finale fornite dal modello con i dati disponibili, relativi a delle prove effettuate in collaborazione fra l'Università di Pisa e il Centro Enel Produzione e Ricerca di Pisa in un precedente lavoro di tesi. L'accordo fra le previsioni del modello e i dati sperimentali è soddisfacente.

Lo scopo per il quale è stato realizzato il modello è quello di fornire indicazioni per la progettazione di un reattore a letto trascinato da realizzare all'Università.

Riteniamo, però, che questo modello o un suo adattamento possa essere anche un valido strumento per l'interpretazione dei dati che saranno prodotti dalla sperimentazione condotta sul DTR.

Possibili sviluppi futuri dei modelli relativi ai trattamenti termici possono includere:

- L'introduzione di una modellazione relativa all'interazione fra le particelle di combustibile che consentirebbe di analizzare anche l'interazione fra particelle di combustibili diversi e, dunque, la co-combustione.
- La modellazione della reazione di devolatilizzazione non solo dal punto di vista delle rese ma anche della chimica del processo. Questo è particolarmente interessante per i trattamenti termici veloci in atmosfera riducente (es. Fast Pyrolysis) nei quali la composizione chimica dei prodotti è fortemente influenzata da reazioni secondarie (cracking termico del TAR, pirolisi secondaria...)
- L'estensione della modellazione anche ai processi in cui si ha la presenza di un agente gasificante (CO_2 o vapore)

Appendice 1

Codice sorgente Matlab del modello


```

function DTR
close all, format short g, format compact, dbstop if error, more off, clear all
global Tamb Tg prop_aria Mo2 zero zspan nst Min rop0 b1 cost_v rog ug mug Cpg kg xo20 xdev
global eps0 cost_N A2 a2 xfin2 n2 m2 A1 a1 xfin1 n1 m1 fi_o2 cost_DAB cost_dmed p cost_Dk
global tau D Tg DHr1 DHr2 cost_rad rag parComb Tf DHrVol kc kg1 cost_ri Cp g cost_xo2 M0
global Go2 xo2b eps_p dmed DAB Dk Deff x1 x2 fi_de fi_r mas dia cont cont1 cont2 parDif
global parConv Pg

%%%Definizione dei parametri operativi di default
dp0=100; %diametro iniziale delle particelle (micron)
x0=1; %frazione di massa rimasta nella fase solida rispetto al campione tal quale (t.q -> char)
%%%Condizioni operative
prop_aria={273.15-140.7 37.2 .79*28+.21*32 1.1614 [-5.886*10^-8 1.6224*10^-4 6.305*10^-2 969.1902]};
%Tcg Pcg Mg rog0 Cpcoef; Il gas di cui si sono trovati dei valori affidabili per i %parametri utili a predirne
le proprietà è l'aria: di seguito si riportano anche i parametri per %calcolare le proprietà di O2 e N2. Le
proprietà del gas si potrebbero ricavare da quelle dei %componenti della miscela (modificando prop_gas) ma
tale sistema non si è rivelato affidabile %(provando con una miscela di composizione pari a quella dell'aria
=> si è preferito fare %riferimento ai parametri relativi all'aria anche per miscele di diversa composizione (si
ritiene che %l'errore sia <))
%propO2={273.15-118.8 49.7 32 [-1.065*10^-8 1.746*10^-5 3.68*10^-6 28.11]};
%Tcg Pcg Mg Cpcoef
%propN2={273.15-147.1 33.5 28 [-1.168*10^-8 2.68*10^-5 1.357*10^-2 31.15]};
%Tcg Pcg Mg Cpcoef
Tamb=300; Ting=300; %temperatura ambiente, temperatura di ingresso del gas: [K]
TR=1173; %temperatura nominale delle resistenze [K]
Tin=Tamb; %temperatura di ingresso delle particelle [K]
Pg=1; %pressione del gas nel DTR [atm]
G1=1; G2=1; %portate di gas primario e secondario: [l/min];
Gk=.06; xo20=.21; %portata di fuel: [g/min]; frazione molare iniziale di O2 nel gas;
b1=.5; % parametro in base al quale si calcola la variazione di densità e di diametro delle particelle
%%%Proprietà forno
Dt=.001; Df=.035; %diametro del capillare di iniezione e del tubo di quarzo: [m]
zx1=.1; zx2=.4; zx3=.1;
%lunghezza dei tratti (non riscaldato/riscaldato/non riscaldato) del DTR [m]
%%%Parametri dell'integratore
zspan=2*10^-4; %parametro da cui si calcolano durata min e max dello step [m] =>
%[tmax]=[zspan/up]=m/(m/s)=s=[tmin];
%%%Parametri di controllo dell'esecuzione
cont=0; cont1=0; cont2=0; zero=10^-20; parDif=1; parConv=1;

%%%Inizializzazione
[t,z,M,Tp,Tg1,Up,Ug,Dp,Rop,Fg,Fd,Qrad,Qconv,Qreac1,Prop,Hc,Hd,Rag,mas,masEnd,Xo2,Qreac,X,X1,X2
,Fide,Fir]=deal([]);

%%%Scelta del tipo di fuel e assegnazione dei parametri di default relativi al fuel
disp(' '); disp('0) riprendere un'esecuzione precedente'); disp('1) kema;');
disp('2) legno (pino bianco);');
s=input('Scrivi il numero del file di input: '); disp(' ');
switch s
case 0, s1=input('scrivi il nome del file di input [parziale]: ');
if isempty(s1), load parziale1; load parziale;
elseif ~isstr(s1), error('il nome del file di input deve essere una stringa');
else, load(s1); file_name=s1; xo2b=ris{2,8}; end
case 1, propPart=[1100 1365 .9 .26];

```

```

% Proprietà particella: rop0 [kg/m^3], Cp [J/(kg*K)], epsl, kc [W/(m*K)];
carReaz1={1 1280.3/(.21^6) 80.881*10^6 1 .6 28.7*10^6 .13};
%caratteristiche della reazione di ox del char
carReaz2=[.20769 1] [4125 .26821] [87.504 33.407]*10^6 [1 1] [0 0] [-.488 -.488]*10^6 .67857};
%caratteristiche della reazione devo; SFOR (1/[x1,x2..]), A [1/s], Eatt [J/(kmol)], n, m, DHr
%[J/kg], xfin
DHrVol=28*10^6; parComb=.5; Tf=1873; xdev=1;
%DHrVol=calore di combustione dei volatili [J/kg];
%parComb=parametro di combustione: quota parte del calore sviluppato dalla combustione dei volatili che
%torna alla particella; Tf=temperatura di fiamma (K); xdev=frazione in massa della particella a partire dalla
%quale inizia la diffusione di O2
comp=[.714 .045 .0112 .0081]; comp1=[.057 .13];
%comp. elementare/immediata: %C,H,N,S: d.a.f / %moisture,ash
eps0=.3; %grado di vuoto delle particelle;
dmed0=10^-6; roPori=eps0/(dmed0/eps0)^2;
%densità di pori sulla superficie delle particelle: n°_pori/m^2
b1=0; %fattore di swelling: rop=rop0*(M/M0)^b1; (b1>1 => swelling; 0<b1<1 => shrinking;
%b1=0 => rop=cost)
name='kema'; poly=[-.0003 .2061 13.3333];
case 2, propPart=[430 2300 .95 .307];
% Proprietà particella: rop0 [kg/m^3], Cp [J/(kg*K)], epsl, kc [W/(m*K)];
%carReaz1={.5602 1] [598.75 63.782] [61.036 58.05]*10^6 [1 1] [.6 .6] [20 20]*10^6 .04936};
carReaz1={1 2931.1/(.21^6) 90.843*10^6 1 .6 18.1*10^6 .017};
%caratteristiche della reazione di ox del char
carReaz2=[.59186 1] [960.94 .049078] [62.771 18.506]*10^6 [1 1] [0 0] [-.488 -.488]*10^6 .27103};
%caratteristiche della reazione devo;
DHrVol=18.1*10^6; parComb=.5; Tf=1873; xdev=1;
%DHrVol=calore di combustione dei volatili [J/kg];
comp=[.53 .06 .02 .008]; comp1=[0 .017];
%comp. elementare/immediata: %C,H,N,S: d.a.f / moisture,ash
eps0=.7; %grado di vuoto delle particelle;
dmed0=10^-5; roPori=eps0/(dmed0/eps0)^2;
%densità di pori sulla superficie delle particelle: n°_pori/m^2
b1=0; poly=[-.0003 .2061 13.3333];
%fattore di swelling: rop=rop0*(M/M0)^b1; (b1>1 => swelling; 0<b1<1 => shrinking; b1=0 =>
%rop=cost)
name='wood';
otherwise, error('file di input sconosciuto'); end

%%Sezione in cui vengono richiesti eventuali nuovi valori da assegnare alle variabili
if s~=0
s1=input('si vogliono inserire nuovi valori delle variabili operative [valori di default]? s/n ', 's'); disp(' ');
if s1=='s', disp(' ');
scritte={'TR: temperatura del reattore (K):' 'TR'; 'Ting: temperatura ingresso del gas (K):' 'Ting';
'Tinp: temperatura ingresso delle particelle (K):' 'Tinp'; 'Pg: pressione del gas nel DTR (Atm):' 'Pg';
'G1: portata di gas di trasporto (l/min):' 'G1'; 'G2: portata di gas di secondario (l/min):' 'G2';
'Gk: portata di fuel (g/min):' 'Gk'; 'Dt: diametro interno del capillare di iniezione (m):' 'Dt';
'Df: diametro interno del DTR (m):' 'Df'; 'zx1: lunghezza del tratto iniziale del DTR (non riscaldato) (m):'
'zx1';
'zx2: lunghezza del tratto centrale del DTR (riscaldato) (m):' 'zx2';
'zx3: lunghezza del tratto finale del DTR (non riscaldato) (m):' 'zx3';
'xo20: percentuale iniziale di O2 nel gas:' 'xo20'; 'dp0: diametro iniziale delle particelle (micron):' 'dp0';
'eps0: valore iniziale del grado di vuoto:' 'eps0';
'roPori: densità superficiale di pori nella particella (numero pori/m^2):' 'roPori'
'b1: fattore di swelling: rop=rop0*(M/M0)^b1; (b1>1 => swelling; 0<b1<1 => shrinking; b1=0
rop=cost):' 'b1';

```

```

'x0: frazione di massa rimasta nella fase solida rispetto al campione tal quale (t.q -> char):' 'x0';
'xdev: frazione di massa in fase solida a cui comincia l'ox del char:' 'xdev';
'parComb: parametro di combustione:' 'parComb'; 'Tf: temperatura di fiamma (K):' 'Tf';
'DHrVol: calore di combustione dei volatili (J/kg):' 'DHrVol';
'nst: numero di strati in cui è divisa la particella:' 'nst';
'zspan: parametro da cui si calcola la durata minima dello step (tmin=zspan/(10*up)) (m):' 'zspan';
'intCamp: intervallo di campionamento (si salva 1 set di variabili ogni intCamp step di calcolo):'
'intCamp';
'propPart: proprietà della particella (rop0[kg/m^3],Cp[J/(kg*K)],epsI,xfin,kc[W/(m*K)]):' 'propPart';
'carReaz1: caratteristiche della reazione ox char
(SFOR(1/0),A[1/s],Eatt[J/(kmol*K)],n,m,DHr[J/kg]):' 'carReaz1';
'carReaz2: caratteristiche della reazione devo
(SFOR(1/0),A[1/s],Eatt[J/(kmol*K)],n,m,DHr[J/kg]):' 'carReaz2';
'comp: composizione elementare (%C,H,N,S: daf):' 'comp'; 'comp1: composizione immediata
(moisture,ash):' 'comp1';
'parDif: parametro di diffusione (per indagare gli effetti di una variazione della Deff di O2):' 'parDif';
'parConv: parametro di convezione (per indagare gli effetti di una variazione del coeff. di trasporto
convettivo di calore):' 'parConv';
'Tign: Temperatura di ignizione in fase eterogenea (combustione del char) (K):' 'Tign';
file_name=[name '_TR' num2str(TR) '.txt'];
for i=1:length(scritte)
    if i==26, disp(scritte{i,1}); disp(' '); tmp={ 'rop0' 'Cp' 'epsI' 'xfin' 'kc' };
        x=input('Si desidera cambiare le proprietà fisiche della particella s/n ? [n] ','s'); disp(' ');
        if x=='s'
            for j=1:length(propPart), eval([tmp{j} '=' num2str(propPart(j)) '.txt']); disp(' ');
                x=input([tmp{j} '=']); disp(' ');
                if ~isempty(x) & x~=propPart(j), propPart(j)=x;
                    file_name=[file_name '_' tmp{j} num2name(x)]; end, end, end
        elseif i==27, disp(scritte{i,1}); disp(' '); tmp={ 'SFOR1' 'A1' 'Eatt1' 'n1' 'm1' 'DHr1' 'xfin1' };
            x=input('Si desidera cambiare i parametri cinetici della reazione di ossidazione del char
s/n ? [n] ','s'); disp(' ');
            if x=='s'
                for j=1:length(carReaz1), eval([tmp{j} '=' num2str(carReaz1{j}) '.txt']); disp(' ');
                    x=input([tmp{j} '=']); disp(' ');
                    if ~isempty(x) & x~=carReaz1{j}, carReaz1{j}=x;
                        file_name=[file_name '_' tmp{j} num2name(x)]; end, end, end
            elseif i==28, disp(scritte{i,1}); disp(' '); tmp={ 'SFOR2' 'A2' 'Eatt2' 'n2' 'm2' 'DHr2' 'xfin2' };
                x=input('Si desidera cambiare i parametri cinetici della reazione di devolatilizzazione s/n ?
[n] ','s'); disp(' ');
                if x=='s'
                    for j=1:length(carReaz2), eval([tmp{j} '=' num2str(carReaz2{j}) '.txt']); disp(' ');
                        x=input([tmp{j} '=']); disp(' ');
                        if ~isempty(x) & x~=carReaz2{j}, carReaz2{j}=x;
                            file_name=[file_name '_' tmp{j} num2name(x)]; end, end, end
            else, if i==25, intCamp=3*round(2*10^-4/zspan); end
                if i==23, nst=round(polyval(poly,dp0)); end, disp(scritte{i,1}); disp(' '); eval(scritte{i,2});
                    disp(' '); x=input([scritte{i,2} '=']); disp(' ');
                    if ~isempty(x) & x~=eval(scritte{i,2}), eval([scritte{i,2} '=x']);
                        if i==1, file_name=[name '_TR' num2name(x)];
                            else file_name=[file_name '_' scritte{i,2} num2name(x)]; end, end, end, end
            else, file_name=[name '_TR' num2str(TR) '.txt']; intCamp=3*round(2*10^-4/zspan);
                nst=round(polyval(poly,dp0)); end
dp0=dp0*10^-6; % diametro delle particelle micron -> m
conv_G=10^-3/60; % [(G1÷G2)*conv_G]=(l/min)*(m^3/l)/(s/min)=[m^3/s];
% [Gk*conv_G]=(g/min)*(kg/g)/(s/min)=[kg/s]
G1=G1*conv_G; G2=G2*conv_G; Gk=Gk*conv_G; % [G1,G2]=m^3/s; [Gk]=[kg/s]

```

```

Pg=101325*Pg; %pressione del gas [Pg]=[101325]*[Pg]=(Pa/Atm)*Atm=[Pa]
t0=0; z0=0; [x,x1,x2]=deal(x0*ones(1,nst)); T=Tinp*ones(1,nst); xo2_p=xo20*ones(1,nst);
dia=dp0*[1/nst:1/nst:1]; u0=4*G1/(pi*Df^2);
up=u0-.01; %velocità iniziale aria e della particella allo sbocco [u0]=(m^3/s)/m^2=[m/s]
xo2b=xo20; Min=(pi*propPart(1)/6)*[dia(1)^3 dia(2:end).^3-dia(1:end-1).^3]; mas=Min;
else, s1=input('si vogliono inserire nuovi valori delle variabili operative [valori di default]? s/n ','s'); disp(' ');
if s1=='s', disp(' ');
scritte={'zx2: lunghezza del tratto centrale del DTR (riscaldato) (m):' 'zx2';
'zx3: lunghezza del tratto finale del DTR (non riscaldato) (m):' 'zx3'};
for i=1:length(scritte), disp(scritte{i,1}); disp(' '); eval(scritte{i,2}); disp(' ');
x=input([scritte{i,2} ' '=]); disp(' ');
if ~isempty(x) & x~=eval(scritte{i,2}) eval([scritte{i,2} '=x']);
file_name=[file_name '_' scritte{i,2} num2name(x)]; end, end, end
ztot=zx1+zx2+zx3; t0=t(end); z0=z(end); x=X(end,:); x1=X1(end,:); x2=X2(end,:);
T=Tp(end,:); xo2_p=Xo2(end,:); u0=4*G1/(pi*Df^2); up=Up(end,:); mas=Min.*X(end,:); end

%%% Operazioni preliminari: definizione delle costanti
R=8314; g=9.81; %costante dei gas perfetti: [J/(kmol*K)]; accelerazione di gravità: [m/s^2];
sig=5.67*10^-8; Mo2=32;
%costante di Stefan-Boltzman: [W/(m^2*K^4)]; massa molecolare O2: [kg O/kmol O2]
%%% Definizione delle variabili relative al fuel
rop0=propPart(1); Cp=propPart(2); %densità [kg/m^3] e calore specifico [J/(kg*K)] delle particelle
eps1=propPart(3); kc=propPart(4); %emissività e conducibilità termica [W/(m*K)], delle particelle
%if length(carReaz1{7})~=1,
%xfin1=carReaz1{7}(1)+carReaz1{7}(2)*exp(carReaz1{7}(3)/(1-xo20));
%else, xfin1=carReaz1{7}; end
xfin1=carReaz1{7}; xfin2=carReaz2{7};
%frazione di inerti rispetto alla reaz. di ox (xfin1=ceneri) e di devo (xfin2) nel fuel

%%% Inizio dei conti
tic, M0=rop0*pi*dp0^3/6;
%massa della singola particella [M0]=[rop0]*[dp0^3]=(kg/m^3)*m^3=[kg]
ua=2*4*(G1+G2)/(pi*Df^2); zc=6.13*Df;
%velocità limite del gas nel DTR [m/s]; lunghezza zona 1 (core del getto) [m]
ztot=zx1+zx2+zx3; %lunghezza totale del DTR (zona 1 + zona 2 + zona 3) [m]
com=(1-sum(comp1))*comp; %frazione in massa di C,H,N,S nel fuel;
Go2=(G1+G2)*xo20*Pg/(R*Ting);
%[Go2]=((G1+G2)*Pg/(R*Ting))=(m^3/s)*(N/m^2)/((N*m/(kmol*K))*K)=[kmol/s];
cost_rad=pi*sig*eps1; %qrad=cost_rad*dia(end)^2*(rag-T(end)^4)
cost_N=Pg/R;
%[cost_N]=[Pg/R]=((N/m^2)/(N*m/(kmol*K)))=[kmol*K/m^3] => [N]=[cost_N./T]=kmol/m^3
cost_DAB=4.3*10^-4*((Mo2+prop_aria{3})/(Mo2*prop_aria{3}))^5/(Pg*(0.0256^0.33+0.0299^0.33)^2);
%DAB=cost_DAB*T.^1.5: m^2/s;
%dmed=(pi*dp0^2*eps0/Np0)^.5*(1-(1-eps0)*x.^p)^.5=cost_dmed*(1-(1-eps0)*x.^p)^.5;
cost_dmed=(eps0/roPori)^.5; %Np0=roPori*pi*dp0^2; => cost_dmed=(eps0/roPori)^.5; =>
%[dmed]=[cost_dmed]=(1/m^2)^.5=[m]
cost_Dk=(8*R/(9*pi*Mo2))^0.5;
%Dk=(dmed/3)*(8*R*T/(pi*Mo2))^0.5=dmed*cost_Dk*T.^0.5 => cost_Dk=(8*R/(9*pi*Mo2))^0.5 =>
%[cost_Dk]=([R/Mo2])^0.5=([J/(kmol*K)]/[kg/kmol])^0.5
%=[(kg*m^2/(s^2*kmol*K))/(kg/kmol)]^0.5=m/(s*K^0.5)
%Dk=dmed*cost_Dk*T.^0.5 => [Dk]=[dmed*cost_Dk*T.^0.5]=m*m/(s*K^0.5)*K^0.5=m^2/s;
p=3*b1/4; tau=4; %tau=tortuosità: 2..6; Deff=eps_p/(tau*(1./DAB+1./Dk));
cost_ri=13.5*sig/eps1;
%keff=kc+eps_p*kg1+(13.5*sig/eps1)*dmed.*T.^3=kc+eps_p*kg1+cost_ri*dmed.*T.^3

```

```

o2_eq=[1 .25 .5 1]; Pm=[12 1 14 32];
%O2_eq=equivalenti di O2 nella reaz. di ox completa [kmol O2/kmol elem], Pm=peso molecolare
%[kg elem/kmol elem], com=frazione in massa degli elementi contenuti nel fuel [kg elem/kg fuel];
O2_f=(1-sum(com))/Mo2; fi_o2=sum(com.*o2_eq./Pm)-O2_f;
%[O2_f]=[(kg O/kg fuel)/(kg O/kmol O2)]=[kmol O2/kg fuel];
%fi_o2=coeff. stechiometrico di O2 (dal gas) nella reazione di ox completa degli elementi del fuel
%[fi_o2]=[com*o2_eq/Pm-O2_f]=
%=[(kg elem/kg fuel)*(kmol O2/kmol elem)/(kg elem/kmol elem)-kmol O2/kg fuel];
cost_xo2=Gk*fi_o2/M0; cost_v=pi/6; %[cost_xo2]=[Gk*fi_o2/M0]=(kg/s)*(kmol/kg)/kg=[kmol/(s*kg)] =>
%[Go2r]=[cost_xo2*(M0-mass)]=(mol/(s*kg))*kg=kmol/s portata molare di O2 richiesta
%%% Generazione del profilo di temperatura del gas
[zpt,Tpt]=profT1(TR,Ting,zx1,zx2,zx3,ztot);
save('parziale','TR','Ting','Tinp','Pg','G1','G2','Gk','Dt','Df','zx1','zx2','zx3','xo20','dp0','eps0','roPori','b1','x0',...
'xdev','parComb','Tf','DHrVol','nst','zspan','intCamp','propPart','carReaz1','carReaz2','comp','comp1','Min',...
'M0','file_name')

%%%Prima zona del forno (core del getto)
if length(carReaz1{1})==1, A1=carReaz1{2}; Eatt1=carReaz1{3}; n1=carReaz1{4};
m1=carReaz1{5}; DHr1=carReaz1{6}; a1=-Eatt1/R; end
if length(carReaz2{1})==1, A2=carReaz2{2}; Eatt2=carReaz2{3}; n2=carReaz2{4};
m2=carReaz2{5}; DHr2=carReaz2{6}; a2=-Eatt2/R; end
%A=fattore di frequenza sperim. [s^-1]; Eatt=energia di attivazione sperim. [J/kmol];
%n=ordine di reazione rispetto al fuel; m=ordine di reazione rispetto a O2;
%DHr=calore di reazione [J/kg] (positivo se esotermica)
while z0<zC
if length(carReaz1{1})~=1
for i=1:nst, u=find(carReaz1{1}>=1-mas(i)/Min(i));
if ~isempty(u), A1(i)=carReaz1{2}(u(1)); Eatt1(i)=carReaz1{3}(u(1)); n1(i)=carReaz1{4}(u(1));
m1(i)=carReaz1{5}(u(1)); DHr1(i)=carReaz1{6}(u(1)); else, A1(i)=0; Eatt1(i)=0; n1(i)=0; m1(i)=0;
DHr1(i)=0; end, end, a1=-Eatt1/R; end
if length(carReaz2{1})~=1
for i=1:nst, u=find(carReaz2{1}>=1-mas(i)/Min(i));
if ~isempty(u), A2(i)=carReaz2{2}(u(1)); Eatt2(i)=carReaz2{3}(u(1)); n2(i)=carReaz2{4}(u(1));
m2(i)=carReaz2{5}(u(1)); DHr2(i)=carReaz2{6}(u(1)); else, A2(i)=0; Eatt2(i)=0; n2(i)=0; m2(i)=0;
DHr2(i)=0; end, end, a1=-Eatt1/R; end
Tg=profT(zpt,Tpt,z0); %temperatura del gas nel reattore a z0 [K]
[rog,Cpg,mug,kg,D,kg1]=prop_gas([T Tg],Pg); prop=[rog Cpg mug kg D]; ug=u0;
%velocità del gas nella zona 1
rag=rag2(TR,z0,Ting,zx1,zx3,ztot,Df); %parametro di irraggiamento
if xo20~=0, [mass,dp,rop,qreac1,qrad,hc,qcv,fg,fd,x,T,up,dt,xo2_p,hd]=partic(x,up,T,xo2_p);
else, [mass,dp,rop,qreac1,qrad,hc,qcv,fg,fd,x,T,up,dt]=partic(x,up,T); end, t0=t0+dt; z0=z0+up*dt;
if cont==intCamp, cont=0;
[t,z,M,Tp,Tg1,Up,Ug,Dp]=deal([t;t0],[z;z0],[M;mass],[Tp;T],[Tg1;Tg],[Up;up],[Ug;ug],[Dp;dp]);
[Rop,Fg,Fd,Qrad,Qconv,Qreac1,Prop]=
deal([Rop;rop],[Fg;fg],[Fd;fd],[Qrad;qrad],[Qconv;qcv],[Qreac1;qreac1],[Prop;prop]);
[Hc,Rag,masEnd,X,X1,X2,Fide,Fir]=
deal([Hc;hc],[Rag;rag],[masEnd;mas(end)],[X;x],[X1;x1],[X2;x2],[Fide;fi_de],[Fir;fi_r]);
if xo20~=0, [Hd,Xo2]=deal([Hd;hd],[Xo2;xo2_p]); end, end
if cont1==10*intCamp, x, T, xo2_p, z0, cont1=0;
if xo20~=0, save('parziale1','t','z','M','Tp','Tg1','Up','Ug','Dp','Rop','Fg','Fd','Qrad','Qconv','Qreac1','Prop',...
'Hc','Rag','masEnd','X','X1','X2','Fide','Fir','dia','mas','Hd','Xo2','xo2b')
else, save('parziale1','t','z','M','Tp','Tg1','Up','Ug','Dp','Rop','Fg','Fd','Qrad','Qconv','Qreac1',...
'Prop','Hc','Rag','masEnd','X','X1','X2','Fide','Fir','dia','mas'), end, end, end

```


%% %Seconda zona del forno (distribuzione)

```
while z0<ztot
if length(carReaz1{1})~=1
for i=1:nst, u=find(carReaz1{1}>=1-mas(i)/Min(i));
if ~isempty(u), A1(i)=carReaz1{2}(u(1)); Eatt1(i)=carReaz1{3}(u(1)); n1(i)=carReaz1{4}(u(1));
m1(i)=carReaz1{5}(u(1)); DHr1(i)=carReaz1{6}(u(1)); else, A1(i)=0; Eatt1(i)=0; n1(i)=0; m1(i)=0;
DHr1(i)=0; end, end, a1=-Eatt1/R; end
if length(carReaz2{1})~=1
for i=1:nst, u=find(carReaz2{1}>=1-mas(i)/Min(i));
if ~isempty(u), A2(i)=carReaz2{2}(u(1)); Eatt2(i)=carReaz2{3}(u(1)); n2(i)=carReaz2{4}(u(1));
m2(i)=carReaz2{5}(u(1)); DHr2(i)=carReaz2{6}(u(1)); else, A2(i)=0; Eatt2(i)=0; n2(i)=0; m2(i)=0;
DHr2(i)=0; end, end, a1=-Eatt1/R; end
Tg=profT(zpt,Tpt,z0); %temperatura del gas nel reattore a z0 [K]
[rog,Cpg,mug,kg,D,kg1]=prop_gas([T Tg],Pg); prop=[rog Cpg mug kg D]; %velocità del gas a Tg
rag=rag2(TR,z0,Ting,zx1,zx3,ztot,Df); %parametro di irraggiamento
if ug>ua*prop_aria{4}/rog, ug=u0*6.13*Dt/z0; else, ug=ua*prop_aria{4}/rog; end
%velocità del gas nella zona 2
if xo20~=0, [mass,dp,rop,qreac1,qrad,hc,qcv,fg,fd,x,T,up,dt,xo2_p,hd]=partic(x,up,T,xo2_p);
else, [mass,dp,rop,qreac1,qrad,hc,qcv,fg,fd,x,T,up,dt]=partic(x,up,T); end, t0=t0+dt; z0=z0+up*dt;
if cont==intCamp, cont=0;[t,z,M,Tp,Tg1,Up,Ug,Dp]=
deal([t;t0],[z;z0],[M;mass],[Tp;T],[Tg1;Tg],[Up;up],[Ug;ug],[Dp;dp]);
[Rop,Fg,Fd,Qrad,Qconv,Qreac1,Prop]=
deal([Rop;rop],[Fg;fg],[Fd;fd],[Qrad;qrad],[Qconv;qcv],[Qreac1;qreac1],[Prop;prop]);
[Hc,Rag,masEnd,X,X1,X2,Fide,Fir]=
deal([Hc;hc],[Rag;rag],[masEnd;mas(end)],[X;x],[X1;x1],[X2;x2],[Fide;fi_de],[Fir;fi_r]);
if xo20~=0, [Hd,Xo2]=deal([Hd;hd],[Xo2;xo2_p]); end, end
if cont1==10*intCamp, x, T, xo2_p, z0, cont1=0;
if xo20~=0, save('parziale1','t','z','M','Tp','Tg1','Up','Ug','Dp','Rop','Fg','Fd','Qrad','Qconv','Qreac1','Prop',...
'Hc','Rag','masEnd','X','X1','X2','Fide','Fir','dia','mas','Hd','Xo2','xo2b')
else, save('parziale1','t','z','M','Tp','Tg1','Up','Ug','Dp','Rop','Fg','Fd','Qrad','Qconv','Qreac1',...
'Prop','Hc','Rag','masEnd','X','X1','X2','Fide','Fir','dia','mas'), end, end, end
```

%% %Grafica

```
figure(1), clf,
subplot(2,2,1), plot(t,z,'b'), axis([0 t(end) 0 z(end)]), xlabel('t [s]'), ylabel('z [m]')
for i=1:size(X1,1), M1(i)=sum(Min.*X1(i,:)); M2(i)=sum(Min.*X2(i,:)); end
subplot(2,2,2), title('(M0-M)/M0: rossa:tot; nera:ox; blu:dev;'), hold on
plot(z,1-M/M0,'r',z,1-M1/M0,'k',z,1-M2/M0,'b')
axis([0 z(end) -1*(1-M(end)/M0) 1.1*(1-M(end)/M0)]), xlabel('z [m]'), ylabel('(M0-M)/M0')
subplot(2,2,3), title('blu: Tp; rossa: Tg'), hold on, plot(z,Tp(:,end),'b',z,Tg1,'r')
axis([0 z(end) min([Tinp Ting])-10 max([Tp(:,end);Tg1])+10]), xlabel('z [m]'), ylabel('T [K]')
subplot(2,2,4), title('blu: up; rossa: ug'), hold on, plot(z,Up,'b',z,Ug,'r')
axis([0 z(end) 0 max([Up;Ug])+0.5]), xlabel('z [m]'), ylabel('up [m/s]')
figure(2), clf
subplot(2,2,1), title('blu: dp/dp0; rossa: rop/rop0'), hold on
plot(z,Dp/dp0,'b',z,Rop/propPart(1),'r')
axis([0 z(end) min([Dp(end)/dp0 Rop(end)/propPart(1)])-1*(1-min([Dp(end)/dp0 Rop(end)/propPart(1)])...
1+1*(1-min([Dp(end)/dp0 Rop(end)/propPart(1)]))]), xlabel('z [m]')
subplot(2,2,2), uppr_Fg=Fg./M; uppr_Fd=Fd./M;
title({'blu: Forza peso (gravità-gallegg.)/M;','rossa: Forza di attrito/M'}), hold on
plot(z,uppr_Fg,'b',z,uppr_Fd,'r')
axis([0 z(end) min([uppr_Fg;uppr_Fd])-100 max([uppr_Fg;uppr_Fd])+100])
xlabel('z [m]'), ylabel('up" (parz.) [m/s]')
subplot(2,2,3), Tpr_rad=Qrad./(masEnd*propPart(2)); Tpr_conv=Qconv./(masEnd*propPart(2));
title({'blu: Potenza termica radiante/(M*Cp);','rossa: Potenza termica convettiva/(M*Cp)'}), hold on
plot(z,Tpr_rad,'b',z,Tpr_conv,'r')
```

```

axis([0 z(end) min([Tpr_rad;Tpr_conv])-100 max([Tpr_rad;Tpr_conv])+100]), xlabel('z [m]')
ylabel('T" (parz.) [K/s]')
subplot(2,2,4), title('blu: Potenza termica reazione/(M*Cp)'), hold on
Tpr_reac=Qreac1./(M*propPart(2)); plot(z,Tpr_reac,'b')
axis([0 z(end) min(Tpr_reac)-100 max(Tpr_reac)+100]), xlabel('z [m]'), ylabel('T" (parz.) [K/s]')
figure(3), clf
subplot(2,2,1)
if xo20==0, title({'nera:rog/rog0; blu:Cpg/Cpg0;';rossa:mug/mug0; verde:kg/kg0;'}), hold on
plot(z,Prop(:,1)/Prop(1,1),'k',z,Prop(:,2)/Prop(1,2),'b',z,...
Prop(:,3)/Prop(1,3),'r',z,Prop(:,4)/Prop(1,4),'g'), axis([0 z(end) min([Prop(:,1)/Prop(1,1);
Prop(:,2)/Prop(1,2);Prop(:,3)/Prop(1,3);Prop(:,4)/Prop(1,4);])-1 max([Prop(:,1)/Prop(1,1);
Prop(:,2)/Prop(1,2);Prop(:,3)/Prop(1,3);Prop(:,4)/Prop(1,4)]+1)])
else, title({'nera:rog/rog0; blu:Cpg/Cpg0;';rossa:mug/mug0; verde:kg/kg0; gialla:D/D0'}), hold on
plot(z,Prop(:,1)/Prop(1,1),'k',z,Prop(:,2)/Prop(1,2),'b',z,...
Prop(:,3)/Prop(1,3),'r',z,Prop(:,4)/Prop(1,4),'g',z,Prop(:,5)/Prop(1,5),'y')
axis([0 z(end) min([Prop(:,1)/Prop(1,1);Prop(:,2)/Prop(1,2);Prop(:,3)/Prop(1,3);...
Prop(:,4)/Prop(1,4);Prop(:,5)/Prop(1,5)]-1 max([Prop(:,1)/Prop(1,1);Prop(:,2)/Prop(1,2);...
Prop(:,3)/Prop(1,3);Prop(:,4)/Prop(1,4);Prop(:,5)/Prop(1,5)]+1)]), end, xlabel('z [m]')
subplot(2,2,2), title({'blu: coefficiente di trasporto termico convettivo'}), hold on
plot(z,Hc,'b'), axis([0 z(end) min(Hc)-10 max(Hc)+10]), xlabel('z [m]'), ylabel('hc [W/(m^2*K)]')
subplot(2,2,3)
if xo20~=0, title({'blu: coefficiente di trasporto di materia'}), hold on, plot(z,Hd,'b')
axis([0 z(end) min(Hd) max(Hd)]), xlabel('z [m]'), ylabel('hd [m/s]') ,end
subplot(2,2,4), title({'blu: rag/TR^4'}), hold on, plot(z,Rag/TR^4,'b')
axis([0 z(end) min(Rag/TR^4)-1 max(Rag/TR^4)+1]), xlabel('z [m]')
figure(4), clf
if xo20==0, title({'profili di temperatura nella particella';nera:strato interno; rossa:strato intermedio;
blu:strato esterno;'});
hold on, plot(z,Tp(:,1),'k',z,Tp(:,ceil(nst/2)),'r',z,Tp(:,end),'b')
axis([0 z(end) min([Tinp Ting])-10 max([Tp(:,Tg1])+10]), xlabel('z [m]'), ylabel('T [K]')
else, subplot(2,1,1)
title({'profili di temperatura nella particella';nera:strato interno; rossa:strato intermedio; blu:strato
esterno;'});
hold on, plot(z,Tp(:,1),'k',z,Tp(:,ceil(nst/2)),'r',z,Tp(:,end),'b')
axis([0 z(end) min([Tinp Ting])-10 max([Tp(:,Tg1])+10]), xlabel('z [m]'), ylabel('T [K]')
subplot(2,1,2), title({'profili di xo2 nella particella';nera:strato interno; rossa:strato intermedio; blu:strato
esterno;'});
hold on, plot(z,Xo2(:,1),'k',z,Xo2(:,ceil(nst/2)),'r',z,Xo2(:,end),'b')
axis([0 z(end) -.02 xo20*1.1]), xlabel('z [m]'), ylabel('xO2'), end
figure(5), clf, title('conversioni che si raggiungono nei singoli strati'), hold on, marg=(1-min(X(:)));
for i=1:nst, plot(z,1-X(:,i)); end, axis([0 z(end) -.05*marg 1.05*marg]), xlabel('z [m]'), ylabel('(M0-M)/M0')

%%%Trova altri risultati
DAB0=cost_DAB*Ting^1.5; DABmax=cost_DAB*max([Tg1;Tp(:)])^1.5; diff_lib=[DAB0 DABmax];
Dk0=cost_dmed*(1-(1-eps0))*cost_Dk*Ting^.5;
Dkmax=cost_dmed*(1-(1-max(eps_p(end,:))))*cost_Dk*(max([Tg1;Tp(:)]))^1.5; diff_kn=[Dk0 Dkmax];
Deff0=eps0/(tau*(1/DAB0+1/Dk0)); Deffmax=max(eps_p(end,:))/(tau*(1/DABmax+1/Dkmax));
diff_eff=[Deff0 Deffmax]; N0=cost_N/Ting; Nmin=cost_N/max([Tg1;Tp(:)]); dens_mol=[Nmin N0];
rog0=Prop(1,1), Cpg0=Prop(1,2), mug0=Prop(1,3), kg0=Prop(1,4), D0=Prop(1,5)
conv=1-M(end)/M0, tres=t0, ug0=u0, ugf=Ug(end), upf=Up(end), TmaxGas=max(Tg1)
TmaxPart=max(Tp(:,end))
dati={'DHrVol' 'Df' 'Dt' 'G1' 'G2' 'Gk' 'M0' 'Pg' 'TR' 'Tf' 'Ting' 'Tinp' 'b1' 'parComb' 'dp0' 'eps0' 'fi_o2'...
'intCamp' 'nst' 'roPori' 'x0' 'xdev' 'xo20' 'zx1' 'zx2' 'zx3' 'zspan' 'Tign'; DHrVol Df Dt G1 G2 Gk M0 Pg TR...
Tf Ting Tinp b1 parComb dp0 eps0 fi_o2 intCamp nst roPori x0 xdev xo20 zx1 zx2 zx3 zspan Tign}
ris={'conv' 'tres' 'ug0' 'ugf' 'upf' 'TmaxGas' 'TmaxPart' 'xo2f'; conv tres ug0 ugf upf TmaxGas TmaxPart...
xo2b}, toc

```

```

%%%Salva con nome
disp(' ');disp(['Si vogliono salvare i risultati [sì; file_name ' ?]);
x=input('Specificare x="file_name" per salvare con un nome diverso o x=numero per non salvare: x= ');
disp(' ');if ~isempty(x), if ~isstr(x), return, else, file_name=x; end, end
if xo20~=0, save(file_name,'TR','Ting','Tinp','Pg','G1','G2','Gk','Dt','Df','zx1','zx2','zx3','xo20','dp0','eps0',...
    'roPori','b1','x0','xdev','parComb','Tf','DHrVol','nst','zspan','intCamp','propPart','carReaz1','carReaz2',...
    'comp','comp1','dati','Min','t','z','M','Tp','Tg1','Up','Ug','Dp','Rop','Fg','Fd','Qrad','Qconv','Qreac1','Prop',...
    'Hc','Rag','masEnd','X','X1','X2','Fide','Fir','dia','mas','ris','Hd','Xo2'), else, save(file_name,'TR','Ting',...
    'Tinp','Pg','G1','G2','Gk','Dt','Df','zx1','zx2','zx3','xo20','dp0','eps0','roPori','b1','x0','xdev','parComb','Tf',...
    'DHrVol','nst','zspan','intCamp','propPart','carReaz1','carReaz2','comp','comp1','dati','Min','t','z','M','Tp',...
    'Tg1','Up','Ug','Dp','Rop','Fg','Fd','Qrad','Qconv','Qreac1','Prop','Hc','Rag','masEnd','X','X1','X2','Fide',
    'Fir','dia','mas','ris'), end

%%%%%%%%%%%%%% FUNZIONI %%%%%%%%%%%%%%%

function [zpt,Tpt]=profT1(TR,Ting,zx1,zx2,zx3,ztot)
global Tamb
if TR<Ting
disp('La temperatura delle resistenze non può essere minore della temperatura di ingresso del gas. '); return
elseif Ting<Tamb
disp('La temperatura del gas in ingresso non può essere minore della temperatura ambiente. '); return
elseif Ting>TR
disp('La temperatura del gas in ingresso non può essere maggiore della temperatura delle resistenze. '); return
elseif zx1<0|zx2<0|zx3<0
disp('La lunghezza delle sezioni del DTR non può essere negativa. '); return, end
p0=[0.55 156.35]; %coeff di Tout(TR) (lineare)
p1=[8.12 -4748.76; 8.12 -4748.76; 6.36 -4212.28; -1.4 4112.2; -0.42 1926.66;
%coeff di dT/dz(TR) (lineare) -0.98 1625.54; -0.14 -17.78; -0.56 -1.12; -1.26 -250.02;
%-6.84 3441.32]; (span 0.05 m)
z0=[0:.05:zx1-.01]; T0=Ting*ones(1,length(z0));
%prof di temp nella sezione di ingresso al DTR (non riscaldata)
z1=[zx1:.05:min(zx1+.32,zx1+zx2+.1-.18)]; p=p1(1:length(z1)-1,:); T1(1)=300;
for i=1:length(p), T1(i+1)=T1(i)+polyval(p(i,:),TR)*.05; end
T1=T1+(Ting-300)*(T1-T1(end))/(T1(1)-T1(end)); z2=fliplr([min(ztot,zx1+zx2+0.1):-0.05:zx1+zx2+.1-.18]);
p=p1(8:end,:);
if zx2>=0.4, Tout=polyval(p0,TR); T2(1)=Tout; p=flipud(p);
    for i=1:size(p,1), T2(i+1)=T2(i)-polyval(p(i,:),TR)*.05; end, T2=fliplr(T2); T=[T1 T2];
    Tmax=.988*TR+(1-.988)*TR*(zx2-.4)/2; z1(end+1)=zx1+zx2+.1-.18; T1(end+1)=Tmax;
else, T2(1)=T1(end); for i=1:size(p,1), T2(i+1)=T2(i)+polyval(p(i,:),TR)*.05; end, end
T=[T0 T1 T2]; z=[z0 z1 z2];
if zx3>0.1, z3=[zx1+zx2+.1:.05:ztot-.01 ztot]; c=(T(end)-T(end-1))/0.05; a=c/(T(end)-300);
    T3=(T(end)-300)*exp(a*(z3-(zx1+zx2+.1)))+300; T=[T T3(2:end)]; z=[z0 z1 z2 z3(2:end)];end
zpt=[z(1):.01:z(end)]; Tpt=interp1(z,T,zpt);

function Tg=profT(zpt,Tpt,z0)
Tg=interp1(zpt,Tpt,z0,'spline');

function rag=rag2(TR,z0,Ting,zx1,zx3,ztot,Df)
global Tg Tamb zero
if z0<zx1, al1=atan(Df/(2*(ztot-z0))); al2=atan(Df/(2*(ztot-z0-zx3))); al3=atan(Df/(2*(zx1-z0)));
    rag=((pi-al3)*Ting^4+al1*Tamb^4+(al3-al2)*TR^4+(al2-al1)*(Tamb^4+Tg^4)/2)/pi;
elseif zx1<=z0 & z0<ztot-zx3, al3=atan(Df/(2*(ztot-z0))); al2=atan(Df/(2*(ztot-z0-zx3)));
    al1=atan(Df/(2*(z0-zx1+eps)));
    rag=(al1*Ting^4+al3*Tamb^4+(al2-al3)*(Tamb^4+Tg^4)/2+(pi-al2-al1)*TR^4)/pi;
else, al3=atan(Df/(2*(ztot-z0))); al2=atan(Df/(2*(z0+zx3-ztot+eps))); al1=atan(Df/(2*(z0-zx1)));
    rag=(al1*Ting^4+al3*Tamb^4+(pi-al2-al3)*(Tamb^4+Tg^4)/2+(al2-al1)*TR^4)/pi; end

```



```

function [rog,Cpg,mug,kg,D,kg1]=prop_gas(T,Pg)
global Tamb prop_aria cost_DAB Mo2
rog=prop_aria{4}*Tamb./T(end); %[kg/m^3]
Tr=T./prop_aria{1}; Pr=Pg/prop_aria{2}; %temperatura ridotta e pressione ridotta
var1=prop_aria{1}^(1/6)*prop_aria{3}^-.5*prop_aria{2}^-(2/3);
mug1=(4.61*Tr.^618-2.04*exp(-.449*Tr)+1.94*exp(-4.058*Tr)+.1)*10^-7/var1; %[Pa*s]
Cpg1=polyval(prop_aria{5},T); %[J/(kg*K)]
Cvg=(Cpg1*prop_aria{3}/1000-8.314)/4.1868; %[cal/(mol*K)]
kg1=(2.32*Cvg+7.99).*(mug1*10/prop_aria{3})*4.1868*100/2; %[W/(m*K)]
D1=cost_DAB*T.^1.5; %Diffusione di O2 esternamente alla particella:[m^2/s]
[Cpg,mug,kg,D,kg1]=deal(Cpg1(end),mug1(end),kg1(end),D1(end),kg1(1:end-1));

function [mass,dp,rop,qreac1,qrad,hc,qcv,fg,fd,x,T,up,dt,varargout]=partic(x,up,T,varargin)
global zero zspan nst Min rop0 b1 cost_v rog ug mug Cpg kg xo20 xdev eps0 cost_N A2 a2 xfin2 n2 m2
global A1 a1 xfin1 n1 m1 fi_o2 cost_DAB cost_dmed p cost_Dk tau D Tg DHr1 DHr2 cost_rad rag
global parComb Tf DHrVol kc kg1 cost_ri Cp g cost_xo2 M0 Go2 xo2b eps_p dmed DAB Dk Deff x1 x2
global fi_de fi_r mas dia cont cont1 cont2 parDif parConv Pg
%global cont3 cont4
tmax=zspan/up; tmin=tmax/10; mas=Min.*x; mass=sum(mas); ropp=rop0*x.^b1; s=0;
%durata min e max dello step di calcolo; massa e densità dei vari strati
dia(1)=(mas(1)/(ropp(1)*cost_v))^(1/3);
for i=2:nst, dia(i)=(dia(i-1)^3+mas(i)/(ropp(i)*cost_v))^(1/3); end
Dd=[dia(2:end)-dia(1:end-1)]; dp=dia(end); rop=mass/(dp^3*cost_v); Re=rog*abs(ug-up)*dp/mug;
Pr=Cpg*mug/kg; %diametro esterno e spessore di ogni strato, densità complessiva e numeri %adimensionali
della particella
eps_p=1-(1-eps0)*x.^b1; dmed=cost_dmed*(1-(1-eps0)*x.^p).^5;
%grado di vuoto e diametro medio dei pori negli strati;
if xo20~=0 & x<=xdev
%al termine della fase di devolatilizzazione, se l'ambiente è ossidante si modella la diffusione
%di O2 nei pori della particella e la combustione del char
xo2_p=varargin{1}; vol_p=cost_v*[dia(1)^3 dia(2:end).^3-dia(1:end-1).^3].*eps_p;
%xo2 e volume vuoto negli strati; vol_p=volume vuoto; [vol_p]=[dia^3]=[m^3]
N=cost_N./T; mol_tot=vol_p.*N;
%N=densità molare; [N]=[cost_N/T]=[kmol*K/m^3]/K=[kmol/m^3]
%mol_tot=moli totali nei vari strati; [mol_tot]=[N*vol_p]=[kmol/m^3]*m^3=[kmol]
x_pr2=-A2.*exp(a2./T).*(x-xfin2).^n2; x_pr2(x<xfin2)=0; dt1=abs(x-xfin2)./(abs(x_pr2)+eps);
dt1(x<xfin2)=tmax;
in=find(dt1<tmin); x_pr2(in)=x_pr2(in).*dt1(in)/tmin; mas_pr2=Min.*x_pr2;
%velocità di devolatilizzazione (xdev<xfin2): non dipende da xo2 (solo termica);
x_pr1=-A1.*exp(a1./T).*(x-xfin1).^n1*Pg^m1.*xo2_p.^m1; x_pr1(x<xfin1)=0;
dt2=abs(x-xfin1)./(abs(x_pr1)+eps); dt2(x<xfin1)=tmax; mas_pr1=Min.*x_pr1;
fio2_r=fi_o2*mas_pr1; xo2r_pr=fio2_r./mol_tot;
%velocità di combustione del char: dipende da xo2
Sc=mug/(rog*D); hd=(2+.69*Re^.5*Sc^.33)*D/dia(end);
fi_de=hd*pi*dp^2*cost_N*(xo2b-xo2_p(end))/Tg; %diffusione di O2 esterna alla particella
%(convezione forzata su particelle sferiche); [hd]=[D/dia]=[m^2/s]/m=[m/s]
%[fi_de]=[hd*dp^2*Dxo2*(cost_N/T)]=[m/s]*(m^2)*(1)*kmol/m^3=[kmol/s];
Dxo2=[xo2_p(2:end)-xo2_p(1:end-1)]; DAB=cost_DAB*T.^1.5; Dk=dmed*cost_Dk.*T.^5;
%forza motrice x la diffusione di O2 fra gli strati (Dxo2); diffusività di O2 libera e alla knudsen;
Deff=parDif*eps_p./(tau*(1./DAB+1./Dk));
fi_di=Deff(2:end).*N(2:end)*pi.*dia(1:end-1).^2.*Dxo2./Dd; fi=[0 fi_di fi_de];
%diffusività efficace; discretizzazione della legge di Fick; flussi diffusivi dallo strato i allo strato
%i-1 (compreso lo strato più interno (x cui fi(1)=0) e lo strato più esterno per cui
%fi(end)=fi_de=flusso diffusivo esterno); [DAB]=[Dk]=[Deff]=[m^2/s];
%[fi_di]=[Deff*N*dia^2*(Dxo2/Dd)]=[m^2/s]*(kmol/m^3)*m^2*(1/m)=[kmol/s]=[Dfi]

```

```

Dfi=[fi(2:end)-fi(1:end-1)]; xo2d_pr=Dfi./mol_tot; xo2_pr=xo2r_pr+xo2d_pr;
%flussi diffusivi "netti" in ogni strato; (flusso diffusivo dallo strato più esterno)-(flusso diffusivo
%verso lo strato più interno); velocità di variazione di xo2 nello strato dovuta alla reazione
%(xo2r_pr) e alla diffusione (xo2d_pr); [xo2r_pr]=[xo2d_pr]=[xo2_pr]=[1/s];
dt3=sign(xo2_pr).*xo2_p./(abs(xo2_pr)+eps); dt3(dt3>=0)=tmax; dt3=abs(dt3);
%tempo necessario affinché l'O2 presente in uno strato sia completamente consumato
%(se xo2_pr>=0 vuol dire che xo2 sta aumentando nello strato)
dt4=sign(xo2_pr).*(xo2b-xo2_p)./(abs(xo2_pr)+eps); dt4(dt4<=0)=tmax; %tempo necessario
%affinchè xo2 -> xo2b nello strato (se xo2_pr<=0 vuol dire che xo2 sta diminuendo nello strato)
dtt=min(min(dt3,dt4),dt1); in=find(dtt<tmin); %dtt=tempo caratteristico rispetto alle variazioni di
%xo2: affinché xo2_p sia compreso in [o xo2b] in ogni strato occorre che dtt>=tmin; se ciò non è
%vuol dire che...
if ~isempty(in), in1=[]; v1=[]; in2=[]; v2=[]; %si imposta la durata dello step di calcolo dt=tmin
for i=1:length(in), dt=tmin; u=in(i); v=dtt(u)/dt;
    if dtt(u)==dt1(u)
        %...1) la materia organica presente nello strato si consuma in un tempo inferiore a dt: si deve
        %ridurre la velocità di reazione in modo che nel tempo dt si consumi al max la materia
        %organica presente => si riduce anche la velocità di scomparsa di O2 nello strato e il calore
        %prodotto per reazione (mas_prime1)
        x_pr1(u)=x_pr1(u)*v; mas_pr1(u)=Min(u)*x_pr1(u); x(u)=xfin1; x_pr1(u)=0;
        xo2r_pr(u)=xo2r_pr(u)*v;
    elseif dtt(u)==abs(dt3(u)) %=> O2 presente nello strato si consuma in un tempo inferiore a dt
        %la reazione può procedere solo fin quando non è consumato tutto l'O2 presente nello strato
        %che però nel frattempo passa da uno strato all'altro, quindi...
        if xo2d_pr(u)*xo2r_pr(u)>=0 %se il flusso diffusivo netto va dallo strato in questione agli
            %strati contigui, sia la velocità di reazione che la velocità di diffusione sono ridotte nella
            %stessa ragione
            x_pr1(u)=x_pr1(u)*v; mas_pr1(u)=Min(u)*x_pr1(u); xo2r_pr(u)=xo2r_pr(u)*v;
            xo2d_pr(u)=xo2d_pr(u)*v; in1=[in1 u]; v1=[v1 v];
        else %se il flusso diffusivo netto va dagli strati contigui allo strato in questione, la diffusione
            %continua con la stessa velocità mentre la velocità di reazione è ridotta (in misura minore).
            xo2r_pr(u)=-(xo2_p(u)/dt+xo2d_pr(u)); mas_pr1(u)=xo2r_pr(u)*mol_tot(u)/fi_o2;
            x_pr1(u)=mas_pr1(u)/Min(u); end
        else %=> il flusso diffusivo netto verso lo strato è tale che la xo2 aumenta oltre xo2b in un
            %tempo inferiore a dt => la velocità di reazione nello strato resta invariata mentre la velocità
            %di diffusione è ridotta
            xo2d_pr(u)=(xo2b-xo2_p(u))/dt+xo2r_pr(u); in1=[in1 u]; v1=[v1 v]; end, end
        %se in qualche strato è stato modificato il flusso diffusivo netto di O2 nello strato si devono
        %valutare gli effetti sugli strati contigui...i flussi sono presi positivi nel verso esterno-interno
        %della particella e vale: I(i)=fio2(i+1)=flusso diffusivo di O2 dallo strato più esterno (positivo se
        %entrante); U(i)=fio2(i)=flusso diffusivo di O2 verso lo strato più interno (positivo se uscente);
        %A(i)=xo2d_pr1(i)*mol_tot; I(i)-U(i)=A(i)
    for i=1:length(in1), u=in1(i);
        if -fi(u)*fi(u+1)>=0
            %se I ha lo stesso segno di -U vuol dire che entrambi i flussi sono entranti (>0) o uscenti
            fi(u)=fi(u)*v1(i); fi(u+1)=fi(u+1)*v1(i);
            %(<0) => sono entrambi ridotti (in modulo) della stessa misura di A
        elseif -fi(u)*xo2d_pr(u)>0 %se -U ha lo stesso segno di A significa che il flusso che deve essere
            %ridotto (in modulo) è il flusso uscente (l'altro flusso resta invariato) e U=I-A
            fi(u)=fi(u+1)-xo2d_pr(u)*mol_tot(u);
        else %se I ha lo stesso segno di A significa che il flusso che deve essere ridotto (in modulo) è il
            %flusso entrante (l'altro flusso resta invariato) e I=A+U
            fi(u+1)=xo2d_pr(u)*mol_tot(u)+fi(u); end, end
        Dfi=[fi(2:end)-fi(1:end-1)]; xo2d_pr=Dfi./mol_tot; xo2_pr=xo2r_pr+xo2d_pr;
    else, dt=min([dtt tmax]); end
    Dxo2_pr=xo2_pr(2:end)-xo2_pr(1:end-1); inv=sign(Dxo2_pr).*Dxo2./(abs(Dxo2_pr)+eps);

```

```

inv(inv>=0)=tmax; dt5=abs(inv);
if min(dt5)>=tmin, dt=min([dt5,dt]); else, s=1; dt=tmin; in2=find(dt5<tmin); sect=split(in2); end
else, x_pr2=-A2.*exp(a2./T).*(x-xfin2).^n2; x_pr2(x<xfin2)=0; dt1=abs((x-xfin2)./(x_pr2+eps));
dt1(x<xfin2)=tmax; in=find(dt1<tmin); mas_pr2=Min.*x_pr2;
if ~isempty(in), dt=tmin; x_pr2(in)=x_pr2(in)*dt1(in)/tmin;
mas_pr2=Min.*x_pr2; x(in)=xfin2; x_pr2(in)=0; else, dt=min([dt1 tmax]); end,
x_pr1=zeros(1,nst); mas_pr1=zeros(1,nst); dt2=tmax*ones(1,nst); dt3=tmax*ones(1,nst);
dt4=tmax*ones(1,nst); dt5=tmax*ones(1,nst);
if xo2b~=0, xo2_p=zeros(1,nst); xo2_pr=zeros(1,nst); hd=0; end, end
hc=parConv*(2+.69*Re^.5*Pr^.33)*kg/dp; qcv=hc*pi*dp^2*(Tg-T(end));
Tcv_pr=qcv/(mas(end)*Cp); %Nu=hc*dp/kg=2+.69*Re^.5*Pr^.33; flusso conv. forzato su partic. sferiche;
%[hc]=[kg/dp]=(W/(m*K))*(1/m)=W/(m^2*K); [qcv]=[hc*dia^2*T]=W;
dt6=abs(Tg-T(end))/(abs(Tcv_pr)+eps);
%[Tcv_pr]=[qcv/(mas*Cp)]=(J/s)/(kg*(J/(kg*K)))=K/s; [dt5]=[T/Tcv_pr]=K/(K/s)=s
if dt6<dt, if dt6>=tmin, dt=dt6; else, dt=tmin; Tcv_pr=Tcv_pr*dt6/dt; end, end
%%%calcoli relativi al bilancio di quantità di moto sulla particella
fg=(rop-rog)*mass*g/rop; %forza peso-forza di galleggiamento
%[fg]=[rop/rog]*[mass]*[g]/[rop]=[mass]*[g]=kg*(m/s^2)=N
Sp=pi*dp^2/4; CD=(12/Re+6/Re^(2/3)); %[Sp]=[dp^2]=m^2; CD=coeff. di attrito
fd=CD*Sp*rog*(ug-up)*abs(ug-up);
%forza di attrito: [fd]=[Sp]*[rog]*[ug/up]^2=m^2*(kg/m^3)*(m^2/s^2)=kg*m/s^2=N
mas_pr=mas_pr1+mas_pr2; mass_pr=sum(mas_pr);
%[mas_pr]=kg/s; [mass_pr*up]=(kg/s)*(m/s)=kg*m/s^2=N;
up_pr=(fg+fd-mass_pr*up)/mass;
%[up_pr]=[fg,fd,mass_pr*up/mass]=(kg*m/s^2)/kg=m/s^2 => accelerazione
dt7=abs(ug-up)/(abs(up_pr)+eps); if dt7<dt, if dt7>=tmin, dt=dt7;
else, dt=tmin; up=ug; up_pr=0; end, end
%%%calcoli relativi alla produzione (per reazione) o al trasporto convettivo esterno o conduttivo
%%%interno di calore
x_pr=x_pr1+x_pr2; qreac=-mas_pr1.*DHR1-mas_pr2.*DHR2; qreac1=sum(qreac);
%[qreac]=[mas_pr]*[DHR]=(kg/s)*(J/kg)=[W];
mass_pr2=sum(mas_pr2);
%il calore radiante ceduto alla particella è dato dal calore ceduto alla particella dalle resistenze e da una
%quota del calore sviluppato dalla combustione dei volatili: Tf=temperatura di fiamma;
%parComb=quota parte di calore che ritorna alla particella; se xo2b=0 non si ha combustione;
cost_rad=pi*sig*eps;
%[cost_rad]=[sig]=W/(m^2*K^4) => [qrad]=[cost_rad*dia^2*T^4]=W; [rag]=K^4
qrad=cost_rad*dia(end)^2*(rag-T(end)^4)-parComb*(Tf^4-T(end)^4)*mass_pr2*DHRVol*xo2b/(Tf^4*.21);
qnc=[qreac(1:end-1) qreac(end)+qrad]; Tnc_pr=qnc./(mas*Cp);
%[qnc]=W; [Tnc_pr]=[qnc/(mas*Cp)]=(J/s)/(kg*(J/(kg*K)))=K/s
DT=[T(2:end)-T(1:end-1)]; keff=kc+eps_p.*kg1+cost_ri*dmed.*T.^3;
qcd=keff(2:end).*dia(1:end-1).^2.*DT./Dd;
%DT=forza motrice scambio termico per conduzione; [keff]=W/(m*K);
[qcd]=[keff*pi*dia^2*DT/Dd]=(W/(m*K))*m^2*(K/m)=W=[Dqcd]; %pi corretto!!!!
Dqcd=[qcd(1) qcd(2:end)-qcd(1:end-1) -qcd(end)]; Tcd_pr=Dqcd./(mas*Cp);
%[Tcd_pr]=[Dqcd/(mas*Cp)]=K/s
T_pr=Tnc_pr+Tcd_pr; T_pr(end)=T_pr(end)+Tcv_pr; DT_pr=T_pr(2:end)-T_pr(1:end-1);
inv=sign(DT_pr).*DT./(abs(DT_pr)+eps); inv(inv>=0)=tmax; dt8=abs(inv);
if min(dt8)>=tmin, dt=min([dt8,dt]);
else, dt=tmin; T=T+T_pr*dt; in2=find(dt8<tmin); sect1=split(in2);
for i=1:length(sect1), q_tot=sum([mas(sect1{i}).*T(sect1{i})],2); cap_ter=sum(mas(sect1{i}),2);
TT=q_tot/cap_ter; T(sect1{i})=TT; end, T_pr=zeros(1,nst); end
Go2r=cost_xo2*(M0-mass); xo2b=(Go2-Go2r)*xo20/(Go2+eps); %portata di O2 richiesta per bruciare
%completamente la frazione di materia organica scomparsa dalla fase solida; frazione %molare di O2 (xo2)
%nel bulk del gas
x=x+x_pr*dt; T=T+T_pr*dt; up=up+up_pr*dt;

```

```

if ~isempty(find(x1-x<0)) | ~isreal([x,T,up]), keyboard, end
x1=x1+x_pr1*dt; x2=x2+x_pr2*dt;
if xo20~=0, xo2_p=xo2_p+xo2_pr*dt; xo2_p(xo2_p<0)=0; fi_r=sum(xo2r_pr.*mol_tot);
    if s, for i=1:length(sect), molo2=sum(xo2_p(sect{i})).*mol_tot(sect{i});
        mol_tot1=sum(mol_tot(sect{i})); xo2=molo2/mol_tot1; xo2_p(sect{i})=xo2; end, end,
xo2_p(xo2_p>xo2b)=xo2b; if ~isreal(xo2_p), keyboard, end,
varargout{1}=xo2_p; varargout{2}=hd; varargout{3}=xo2b; end, cont=cont+1; cont1=cont1+1;
cont2=cont2+1;
%dt=[dt1 dt2 dt3 dt4 dt5 dt6 dt7 dt8]/tmin; in=find(dtt<=1); cont3(in)=cont3(in)+1;
%if dtt(in)<cont4(in), cont4(in)=dtt(in); end

function sect=split(in)
i=1; j=1; sec=[in(i) in(i)+1];
while i<length(in)
    if in(i+1)==in(i)+1, i=i+1; sec=[sec in(i)+1];
    else, sect{j}=sec; j=j+1; i=i+1; sec=[in(i) in(i)+1]; end, end, sect{j}=sec;

function str=num2name(x)
str=[]; for j=1:length(x), if x(j)==0, str1='0'; else i=floor(log10(x(j))); x(j)=round(x(j)*10^(-i+4)); i=i-4;
    while abs(x(j)/10-round(x(j)/10))<.09, x(j)=x(j)/10; i=i+1; end
    if i~=0, str1=[num2str(x(j)) 'E' num2str(i)]; else, str1=num2str(x(j)); end, end, str=[str ' ' str1]; end
str=[' ' str(2:end) ''];

```

Appendice 2

Risultati del modello puntiforme

Il DTR (Drop Tube Reactor) è un reattore a letto trascinato su scala di laboratorio con il quale si pensa di poter simulare le condizioni termofluidodinamiche che si hanno in alcune situazioni e in alcune apparecchiature di interesse industriale.

In particolare si pensa che il DTR si presti a simulare le condizioni operative di apparecchiature a letto fluido per la pirolisi o la combustione di biomasse, carboni o char, nonché di apparecchiature a letto fluido per la gasificazione del carbone.

Le velocità di riscaldamento che si riescono ad ottenere sono paragonabili a quelle che si hanno nelle apparecchiature citate e, variando opportunamente la composizione del gas di trasporto, si possono ricreare ambienti di reazione riducenti o ossidanti.

Attrezzando il DTR con un generatore di vapore si può anche studiare la idrogasificazione del carbone.

Con un'apparecchiatura sperimentale come il DTR è possibile studiare nel dettaglio la fase di devolatilizzazione del carbone polverizzato e la fase di combustione del char:

si possono analizzare le modificazioni nella struttura e nella morfologia del residuo solido e nella composizione dei prodotti gassosi al variare della velocità di riscaldamento, della composizione del gas di trasporto e del tempo di permanenza delle particelle nell'apparecchiatura.

Il DTR si segnala come un'apparecchiatura concepita per la sperimentazione con una grande varietà di materiali e di condizioni operative: la sua prima caratteristica deve essere, quindi, una grande versatilità.

Un prototipo di DTR esiste già presso l'ENEL di Pisa e con questo sono già stati fatti degli esperimenti in collaborazione con l'Università. Affrontando il problema della progettazione di un nuovo DTR, da realizzare eventualmente qui in Università, le prime migliorie che si è pensato di introdurre sono state:

- 1) di equipaggiare il DTR di un nuovo sistema di alimentazione del solido, oltre a quello pneumatico già impiegato nel DTR all'ENEL: tale sistema di alimentazione deve consentire di alimentare con continuità piccole quantità di solido al reattore, senza però risentire delle limitazioni sulla granulometria e sulla portata di gas di trasporto che si hanno con il feeder pneumatico.

- 2) di equipaggiare il DTR con un sistema di preriscaldamento del gas secondario.
- 3) di incrementare la lunghezza del tratto di tubo riscaldato con resistenze elettriche nel DTR.
- 4) di equipaggiare il DTR con un sampling probe mobile in modo da poter variare in un range più ampio il tempo di permanenza delle particelle nel reattore: nel DTR dell'ENEL l'unico modo con cui si può variare il tempo di permanenza delle particelle è intervenire sulla velocità del gas di trasporto. Tale sampling probe dovrebbe essere dotato di un sistema di separazione dei vari prodotti della reazione (GAS, TAR e CHAR) e di un sistema per raffreddare il residuo solido e fare il quenching della reazione.
- 5) di equipaggiare il DTR con un sistema di rilevazione del tempo di permanenza delle particelle all'interno del reattore ed eventualmente della velocità di queste all'uscita.
- 6) nel caso in cui si voglia impiegare il DTR anche per studiare la idrogasificazione del carbone, di equipaggiarlo con un generatore di vapore.

Al fine di valutare l'influenza dei vari parametri operativi e di progetto sui "risultati" degli esperimenti si è pensato di sviluppare un modello predittivo di tali "risultati". Essenzialmente il confronto fra risultanze sperimentali e predizioni del modello può essere effettuato sulla base della conversione e sul tempo di permanenza delle particelle. Le equazioni del modello sono le seguenti:

$$\frac{dM}{dt} = M' = \frac{d(M_0 \cdot x)}{dt} = M_0 \cdot x' = -k \cdot M_0 \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m; \quad k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_{att}}{R \cdot T}\right)}; \quad a = \frac{-E_{att}}{R \cdot T} \Rightarrow$$

$$M' = -M_0 \cdot A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m; \quad x' = -A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m.$$

Il bilancio di materia è costituito dal solo termine di generazione (perdita di massa per reazione). La velocità di reazione è descritta con una cinetica apparente del 1° ordine (n=1) rispetto alla frazione in massa di materia che può ancora reagire: x_{fin} , infatti, è la frazione in massa di ceneri, inerti rispetto alla reazione, presenti nella biomassa e rappresenta la frazione in massa di materiale che non reagisce "all'equilibrio". L'ordine di reazione rispetto al tenore di O_2 è, invece, posto uguale a 0.6 (m=0.6).

Il bilancio termico evidenzia il contributo dello scambio termico convettivo [1], dello scambio termico radiativo [2], della generazione di calore per reazione [3] e della diminuzione della capacità termica della particella (conseguente alla perdita di massa) [4] sulla velocità di riscaldamento (T') della particella.

$$\frac{d(M \cdot C_p \cdot T)}{dt} = h \cdot A_p \cdot (T_g - T) + \sigma \cdot \varepsilon \cdot A_p \cdot (rag - T^4) - M' \cdot \Delta H_r;$$

$$C_p \cdot (M' \cdot T + M \cdot T') = h \cdot A_p \cdot (T_g - T) + \sigma \cdot \varepsilon \cdot A_p \cdot (rag - T^4) - M' \cdot \Delta H_r;$$

$$T' = \frac{A_p}{M} \cdot \left[\frac{h}{C_p} \cdot (T_g - T) + \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{C_p} \cdot (rag - T^4) \right] - \frac{M'}{M} \cdot \left(\frac{\Delta H_r}{C_p} + T \right);$$

$$d_p = d_{p0} \cdot \left(\frac{M}{M_0} \right)^{a1} = d_{p0} \cdot x^{a1}; \quad \rho_p = \rho_{p0} \cdot \left(\frac{M}{M_0} \right)^{b1} = \rho_{p0} \cdot x^{b1}; \quad M = \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 =$$

$$\rho_{p0} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{p0}^3 \cdot x^{(b1+3 \cdot a1)} = M_0 \cdot x^{(b1+3 \cdot a1)}; \quad \frac{M}{M_0} = x = x^{(b1+3 \cdot a1)} \Rightarrow b1+3 \cdot a1 = 1;$$

$$\frac{A_p}{M} = \frac{\pi \cdot d_p^2}{M_0 \cdot x} = \frac{\pi \cdot (d_{p0} \cdot x^{a1})^2}{\rho_{p0} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{p0}^3 \cdot x} = \frac{\pi \cdot d_{p0}^2 \cdot x^{2 \cdot a1}}{\rho_{p0} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{p0}^3 \cdot x} = \frac{6}{\rho_{p0} \cdot d_{p0}} \cdot x^{2 \cdot a1-1}; \quad b = \frac{6}{\rho_{p0} \cdot d_{p0}};$$

$$c1 = 2 \cdot a1 - 1 = -(a1 + b1); \Rightarrow \frac{A_p}{M} = b \cdot x^{c1}; \quad \frac{M'}{M} = \frac{M_0 \cdot x'}{M_0 \cdot x} = \frac{-A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m}{x};$$

$$T' = b \cdot x^{c1} \cdot \left[\frac{h}{C_p} \cdot (T_g - T) + \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{C_p} \cdot (rag - T^4) \right] - \frac{-A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m}{x} \cdot \left(\frac{\Delta H_r}{C_p} + T \right);$$

$$c = \frac{b \cdot h}{C_p}; \quad d = \frac{b \cdot \sigma \cdot \varepsilon}{C_p}; \quad e = \frac{A \cdot \Delta H_r}{C_p};$$

$$T' = \left[\left(c \cdot (T_g - T) \right)_{[1]} + \left(d \cdot (rag - T^4) \right)_{[2]} \right] \cdot x^{c1} + \frac{\left((e)_{[3]} + (A \cdot T)_{[4]} \right) \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m}{x};$$

Il termine di scambio termico radiativo è funzione del parametro dimensionale rag [K⁴] (calcolato dalla funzione rag2).

Il profilo di temperatura e di velocità del gas sono interessanti solo in direzione assiale in quanto si assume che non si abbia dispersione radiale delle particelle (dunque le particelle seguono delle traiettorie unicamente assiali).

Per non complicare eccessivamente il modello il profilo assiale di temperatura del gas non è calcolato in modo esatto da un bilancio termico: questo, infatti, avrebbe richiesto la risoluzione di un'equazione alle derivate parziali del 2° ordine con due variabili spaziali indipendenti (posizione radiale e posizione assiale).

Si è preferito “estrapolare” il profilo dalle temperature rilevate sperimentalmente con una termocoppia in diverse posizioni sull'asse del DTR.

Purtroppo gli esperimenti a cui ci riferiamo sono stati condotti con un numero limitato di condizioni operative ($T_{\text{ing}}=300$ K; $T_{\text{R}}=[973 \ 1073 \ 1173 \ 1273]$ K; $G1=G2=1$ l/min) e con una geometria del reattore fissata ($Zx_1=0.1$ m, $Zx_2=0.4$ m; $Zx_3=0.1$ m).

Ciononostante abbiamo assunto che la velocità di riscaldamento e di raffreddamento del gas nel tratto iniziale e finale del DTR potessero seguire un andamento “simile” anche nei casi in cui T_{ing} , T_{R} , $G1$ e $G2$ fossero differenti e la geometria del reattore fosse cambiata.

Se la lunghezza del tratto riscaldato è inferiore alla lunghezza che si aveva nelle prove, la temperatura massima a cui arriva il gas e la temperatura di uscita del gas saranno inferiori e dovranno essere stimate: questo, però, non è un caso interessante.

Viceversa, volendo analizzare i casi (interessanti) in cui si ha $Zx_2 > 0.4$ m, T_{max} sarà solo lievemente superiore.

Per quanto riguarda, infine, l'influenza di un aumento di T_{ing} , si è assunto che questo influisca solo sul profilo di riscaldamento del gas (aumentando la velocità di riscaldamento del gas nel tratto iniziale del DTR) e fermo restando il vincolo che $T_{\text{max}} < T_{\text{R}}$ qualunque sia T_{ing} . Il profilo di temperatura assiale del gas ricavato sulla base di queste considerazioni “empiriche” non ha un grande significato concettuale ma dal punto di vista pratico consente di valutare lo scambio termico convettivo in situazioni “nuove” per quanto riguarda le condizioni operative e il design dell'apparecchiatura.

In questo modo si può valutare, ad esempio, l'effetto di un preriscaldamento del gas o di un allungamento di ciascuno dei tre tratti in cui è diviso il DTR.

Con il vecchio modello questo non si poteva fare; inoltre il profilo termico del gas era ottenuto semplicemente assumendo che la temperatura del gas fosse all'incirca costante e uguale alla temperatura nominale delle resistenze in tutto il tratto centrale del DTR e che crescesse linearmente nei due tratti terminali.

Il bilancio di quantità di moto evidenzia il contributo della forza di gravità [1], della forza di attrito [2] e della diminuzione di inerzia della particella (conseguente alla perdita di massa) [3] sulla accelerazione (u_p') della particella.

$$\frac{d(M \cdot u_p)}{dt} = F_g + F_d = (\rho_p - \rho_g) \cdot V \cdot g + \frac{C_D}{2} \cdot \rho_g \cdot S_p \cdot |u_g - u_p| \cdot (u_g - u_p) \Rightarrow$$

$$M' \cdot u_p + M \cdot u_p' = (\rho_p - \rho_g) \cdot V \cdot g + \frac{C_D}{2} \cdot \rho_g \cdot S_p \cdot |u_g - u_p| \cdot (u_g - u_p) \Rightarrow$$

$$u_p' = \frac{-M'}{M} \cdot u_p + (\rho_p - \rho_g) \cdot \frac{V}{M} \cdot g + \frac{C_D}{2} \cdot \rho_g \cdot \frac{S_p}{M} \cdot |u_g - u_p| \cdot (u_g - u_p);$$

$$\frac{C_D}{2} = \frac{12}{Re_p} + \frac{2}{Re_p^{\frac{1}{3}}}; \quad Re_p = \frac{\rho_g \cdot d_p \cdot |u_g - u_p|}{\mu_g} = \frac{\rho_g \cdot d_{p0} \cdot x^{a1}}{\mu_g} \cdot |u_g - u_p|;$$

$$f = \frac{\rho_g \cdot d_{p0}}{\mu_g} \Rightarrow Re_p = f \cdot |u_g - u_p| \cdot x^{a1} \Rightarrow \frac{C_D}{2} = \frac{12}{f \cdot |u_g - u_p| \cdot x^{a1}} + \frac{2}{(f \cdot |u_g - u_p| \cdot x^{a1})^{\frac{1}{3}}};$$

$$h = \frac{12}{f}; \quad l = \frac{2}{f^{\frac{1}{3}}} \Rightarrow \frac{C_D}{2} = \frac{h \cdot x^{-a1}}{|u_g - u_p|} + \frac{l \cdot x^{-\frac{1}{3}a1}}{|u_g - u_p|^{\frac{1}{3}}};$$

$$\frac{V}{M} = \frac{1}{\rho_p} = \frac{1}{\rho_{p0}} \cdot x^{-b1}; \quad \frac{S_p}{M} = \frac{A_p}{4 \cdot M} = \frac{b}{4} \cdot x^{c1}$$

$$u_p' = \frac{A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m}{x} \cdot u_p + (\rho_p - \rho_g) \cdot \frac{1}{\rho_p} \cdot g + \left(\frac{h \cdot x^{-a1}}{|u_g - u_p|} + \frac{l \cdot x^{-\frac{1}{3}a1}}{|u_g - u_p|^{\frac{1}{3}}} \right) \cdot \rho_g \cdot \frac{b}{4} \cdot x^{c1} \cdot |u_g - u_p| \cdot (u_g - u_p) =$$

$$= \frac{A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m}{x} \cdot u_p + \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{p0}} \cdot x^{-b1}\right) \cdot g + \left(h \cdot x^{-a1} + l \cdot x^{-\frac{1}{3}a1} \cdot |u_g - u_p|^{\frac{2}{3}} \right) \cdot \rho_g \cdot \frac{b}{4} \cdot x^{c1} \cdot (u_g - u_p) =$$

$$l' = \frac{l \cdot b \cdot \rho_g}{4} = \frac{2 \cdot \mu_g^{\frac{1}{3}} \cdot 6 \cdot \rho_g}{4 \cdot \rho_g^{\frac{1}{3}} \cdot \rho_{p0} \cdot d_{p0}^{\frac{4}{3}}} = \frac{3 \cdot \mu_g^{\frac{1}{3}} \cdot \rho_g^{\frac{2}{3}}}{\rho_{p0} \cdot d_{p0}^{\frac{4}{3}}}; \quad h' = \frac{h \cdot b \cdot \rho_g}{4} = \frac{12 \cdot \mu_g \cdot 6 \cdot \rho_g}{4 \cdot \rho_g \cdot \rho_{p0} \cdot d_{p0}^2} = \frac{18 \cdot \mu_g}{\rho_{p0} \cdot d_{p0}^2};$$

$$k = \frac{\rho_g}{\rho_{p0}} \cdot g; \quad d1 = c1 - a1 = -(2 \cdot a1 + b1); \quad e1 = c1 - \frac{1}{3} \cdot a1 = -\left(\frac{4}{3} \cdot a1 + b1\right); \quad f1 = \frac{2}{3} \Rightarrow$$

$$u_p' = \frac{A \cdot e^{\left(\frac{a}{T}\right)} \cdot (x - x_{fin})^n \cdot x_{O_2}^m}{x} \cdot u_{p[3]} + (g - k \cdot x^{-b1})_{[1]} + \left(h' \cdot x^{d1} + l' \cdot x^{e1} \cdot |u_g - u_p|^{f1} \right) \cdot (u_g - u_p)_{[2]}$$

La velocità assiale del gas (di nuovo l'unica interessante rimanendo le particelle confinate sull'asse dell'apparecchiatura) è ricavata facendo riferimento alla teoria dei getti circolari.

La teoria sarebbe valida solo per getti non confinati: tuttavia, poichè il diametro del getto proveniente dal capillare di iniezione è piccolo rispetto al diametro del DTR, si può assumere che sia ugualmente valida anche in queste condizioni.

I risultati delle simulazioni condotte nei casi di default sono stati riportati nel Par.3.3.5.

L'unica licenza che ci siamo presi è stata quella di simulare un allungamento di 10 cm del DTR nel tratto terminale non riscaldato per consentirci di studiare una parte significativa della fase di raffreddamento della particella: il modello, infatti, non è attrezzato per simulare la fase di raffreddamento della particella (che continua anche a valle del DTR, ad esempio nel sampling probe) se non prolungando idealmente il tratto terminale del DTR.

Da un esame della seconda serie di figure (ad esempio del caso a 1173 K) si possono ricavare, ad esempio, le seguenti informazioni:

- da un esame del grafico (F_g/M & F_d/M Vs z) si evidenzia come la forza di attrito abbia una influenza di gran lunga predominante rispetto alla forza di gravità nel determinare il moto della particella;
- da un esame del grafico ($Q_{rad}/(M \cdot C_p)$ & $Q_{conv}/(M \cdot C_p)$ Vs z) si evidenzia
- Il grafico ($Q_{reac}/(M \cdot C_p)$ Vs z) evidenzia l'importanza predominante della potenza termica generata per reazione rispetto a quelle scambiate per irraggiamento o convezione una volta che la reazione di combustione è "partita" ($Q_{reac} \cong 3 \div 4 \cdot Q_{rad}$).
- Il modello, inoltre, fornisce un plot di (d_p/d_{p0} & ρ_p/ρ_{p0} Vs z): per semplicità abbiamo effettuato tutte simulazioni a ρ_p costante; il modello, tuttavia, consente di effettuare simulazioni anche a d_p costante o con entrambi i parametri variabili.

Come si vede dai risultati di una simulazione condotta a 1173 K (Fig. 3) l'influenza della variabilità di ρ_p piuttosto che di d_p non è molto importante: si vede, comunque, che se d_p resta invariato a parità di d_{p0} e di altre condizioni la conversione finale risulta lievemente minore (0.1994 Vs 0.2166).

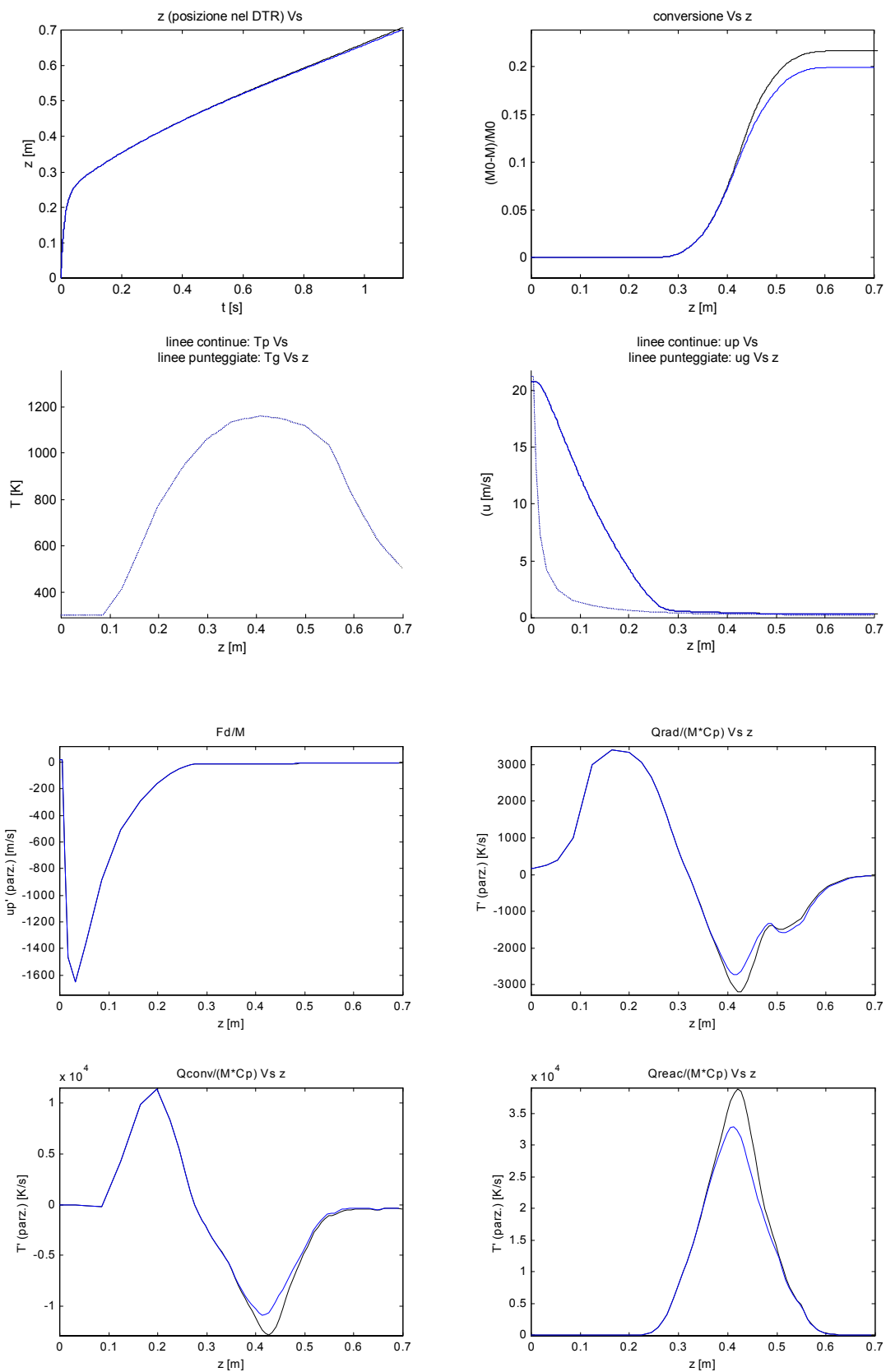


Fig. 3: Effetto di ρ_p costante e d_p costante : $T_R=1173$ K;
 ρ_p costante (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p=1.128$; $u_{p,fin}=0.357$ m/s
 d_p costante: blu; conv.=0.1994; $\tau_p=1.124$; $u_{p,fin}=0.346$ m/s

Questo risultato è un po' sorprendente in quanto a d_p costante il tempo di residenza delle particelle nel DTR è maggiore, essendo la forza di attrito che rallenta la particella crescente con il diametro. D'altra parte il modello non manca di prevedere correttamente questi risultati.

Un'analisi più attenta delle figure ci aiuta a comprendere quale fattore determina questo risultato.

Come detto la potenza termica generata in seno alla particella una volta che la reazione è "partita" è molto superiore a quella scambiata per irraggiamento o convezione. E' evidente che la conversione sarà tanto più spinta quanto più la particella sarà capace di mantenere questo calore.

Se il diametro della particella si riduce a causa della reazione (ρ_p costante) l'area di scambio termico (proporzionale a d_p^2) diminuisce e il calore generato per reazione è dissipato più lentamente. Ne segue la maggiore temperatura raggiunta dalla particella nel caso a ρ_p costante e la maggiore conversione.

Il modello predice in tutti i casi un tempo di residenza delle particelle nel DTR fra 0.8 e 1 s (se si legge t in corrispondenza di $z=0.6$ m vera lunghezza del DTR).

Per quanto riguarda la predizione sulla conversione si può vedere come il nuovo modello sia più preciso del precedente, ma ancora non sufficientemente perfezionato.

Un raffronto fra le predizioni del modello e le risultanze sperimentali (tratte dalla tesi di Tomei Linda) degli esperimenti condotti con carbone Kema a varie temperature è riportato nella tabella seguente:

TR (K)	873	1073	1173	1273
conversioni sperimentali (%)	5	38.71	42.42	63.46
conversioni predette (%)	0.49	6.2	21.66	76.76

Come si vede il modello predice delle conversioni “scarse” per le T_R più basse e un aumento molto più deciso della conversione passando da 1173 K a 1273 K.

Dalle figure si vede come in questo intervallo di condizioni operative (relativamente a T_R) si ha la combustione molto più veloce della particella con un picco di T_p evidentissimo.

A questo proposito abbiamo elaborato diverse ipotesi:

- 1) Poiché la reattività della particella è determinata dalla sua temperatura (T_p), si può pensare che la temperatura di set delle resistenze (T_R), benché rappresenti sicuramente il parametro determinante del riscaldamento della particella nelle fasi iniziali in cui la reazione non si è ancora sviluppata, influisca, però, su tale riscaldamento in una maniera differente da quanto previsto dal modello, determinando in seguito delle dinamiche di riscaldamento e reazione diverse (essenzialmente un problema di condizioni iniziali all'avvio della reazione): questo ci porterebbe a ripensare le equazioni di trasporto di calore per irraggiamento e convezione impiegate nel modello e non abbiamo grandi prospettive in questo senso.

- 2) Alternativamente abbiamo pensato che assumere la particella puntiforme con tutta la sua massa alla stessa temperatura e con la stessa concentrazione di O_2 in ogni punto determinava certamente una sovrastima della reattività della particella.

Se ammettiamo di essere in grado di stimare correttamente gli scambi termici della particella con l'esterno (sulla base della sua temperatura in superficie), è certamente vero che l'ipotesi dell'esistenza di un profilo di temperatura interno alla particella determina, inizialmente, una dinamica di riscaldamento dello strato esterno più veloce e, quindi, un avvio precoce della reazione in questo strato esterno.

La potenza termica scambiata con l'esterno (e che, in principio, determina il riscaldamento della particella), si accumula in una certa misura in questo strato (in presenza di una dinamica di trasferimento del calore verso gli strati interni non infinitamente veloce: profilo termico interno non piatto). Infatti, il calore ricevuto dall'esterno contribuisce all'aumento della temperatura dello strato esterno in ragione della capacità termica di questo strato, e non di tutta la particella.

La reazione prende avvio più rapidamente nello strato esterno; da cui la maggiore reattività della particella quando le condizioni di riscaldamento sono più blande. D'altra parte, a reazione avviata, la temperatura dello strato esterno sale così

rapidamente che, molto presto, è la particella a cedere calore all'esterno (con le stesse modalità con cui prima si riscaldava).

La dinamica di riscaldamento del successivo strato (più interno) della particella dipende, quindi, dal bilancio termico sullo strato superficiale, e non dalle dinamiche di scambio termico della particella con l'esterno. Si ha così anche con le dinamiche di riscaldamento di tutti gli strati più interni della particella che dipendono dal bilancio termico sullo strato immediatamente più esterno.

Se si rinuncia a considerare la particella puntiforme bisogna, inoltre, considerare anche il trasporto di O_2 interno alla particella, dal quale dipende la reattività degli strati più interni. Considerare il trasporto di O_2 solo esternamente alla particella non porta un miglioramento delle predizioni del modello: infatti, l'introduzione di una resistenza al trasporto di un reagente rallenta la reazione non solo nelle situazioni in cui il modello predice una reattività eccessiva, ma anche in quelle in cui il modello predice una reattività inferiore a quella rilevata sperimentalmente.

Fino a questo momento il modello è stato solo dotato di un modulo che calcola il bilancio globale su O_2 in base alla composizione elementare della biomassa e assumendone la combustione totale.

Il modello, dunque, si complica parecchio: l'equazione di bilancio termico globale sulla particella serve solo per fornire le condizioni al contorno del bilancio termico interno e questo comprende almeno una variabile spaziale indipendente (la coordinata radiale).

Di nuovo siamo di fronte a un'equazione differenziale alle derivate parziali la cui impostazione a livello numerico su Matlab è particolarmente difficile.

Per ovviare a questo problema si è pensato di procedere a una discretizzazione delle equazioni del modello e di trovarne una soluzione numerica senza far ricorso agli integratori della ODE Suite di Matlab. Il modello così modificato ancora non funziona correttamente.

Per venire a quelle che sono le possibilità attuali del modello, nelle seguenti figure effettuiamo delle simulazioni in cui si sono fatti variare alcuni parametri significativi in modo da metterne in risalto l'effetto e giudicare se è quello atteso in base alle equazioni del modello e al "buon senso".

Le simulazioni sono condotte con la temperatura delle resistenze impostata a 1173 K. Questo, infatti, è un caso in cui la reattività delle particelle è abbastanza significativa da evidenziare agevolmente l'effetto della variazione dei parametri senza rischiare di avere

dei “picchi” tali da rendere difficoltosa la lettura dei grafici. Nella Fig. 4 è evidenziato l'effetto di una variazione del diametro iniziale della particella d_{p0} . Le simulazioni sono relative a casi con $d_{p0}=100\ \mu\text{m}$ (che funge da caso di riferimento), $d_{p0}=80\ \mu\text{m}$ e $d_{p0}=60\ \mu\text{m}$.

Sono stati analizzati solo casi con diametri iniziali inferiori al caso di riferimento perché un aumento anche modesto di d_{p0} conduceva a un picco di reattività.

Come si vede, infatti, nel caso a p_p costante la reattività è influenzata in modo piuttosto marcato da una variazione di d_{p0} (la conversione passa da 0.2166 a 100 μm a 0.1634 a 80 μm) e diminuisce al diminuire del diametro iniziale della particella.

Questo dato potrebbe sembrare in contraddizione con quanto detto commentando la maggiore reattività del caso p_p costante rispetto al caso a d_p costante. In quell'occasione abbiamo interpretato il fatto dicendo che la riduzione del diametro delle particelle conseguente alla reazione favoriva la reattività rallentando la dispersione del calore sviluppato per reazione verso l'esterno. Questo è vero, però, a parità di d_{p0} : il modello, infatti, prevede che la velocità con cui varia la temperatura della particella a seguito del trasporto di calore per irraggiamento e convezione sia circa inversamente proporzionale a $1/(\rho_{p0} \cdot d_{p0})$ (da A_p/M).

Le particelle con d_{p0} minore, dunque, si scaldano più velocemente ma poi la loro temperatura non aumenta troppo rispetto alla temperatura del gas e delle resistenze proprio perché l'importanza relativa dello scambio termico convettivo e radiativo rispetto alla generazione di calore per reazione è molto maggiore per le particelle di diametro minore. A parità di d_{p0} , invece, si ha che gli scambi termici convettivo e radiativo sono influenzati da x^{2a1+1} e, dunque, sono maggiori su $a1>0$.

Proprio la marcata sensibilità al parametro d_{p0} è uno dei maggiori inconvenienti del modello.

Il diametro della biomassa, infatti, è solo un dato statistico: la mediana della distribuzione dimensionale delle particelle. Per ottenere delle buone predizioni sulla conversione di un campione di biomassa senza dover introdurre nel modello la complicazione di doverne considerare (e conoscere) nel dettaglio la distribuzione dimensionale, si vorrebbe che il modello non fosse molto sensibile a questo parametro.

Forse questo si potrà ottenere non considerando più la particella puntiforme e spingendo l'analisi internamente alla particella: così facendo la dipendenza del fenomeno di riscaldamento dal diametro della particella potrebbe risultare meno forte.

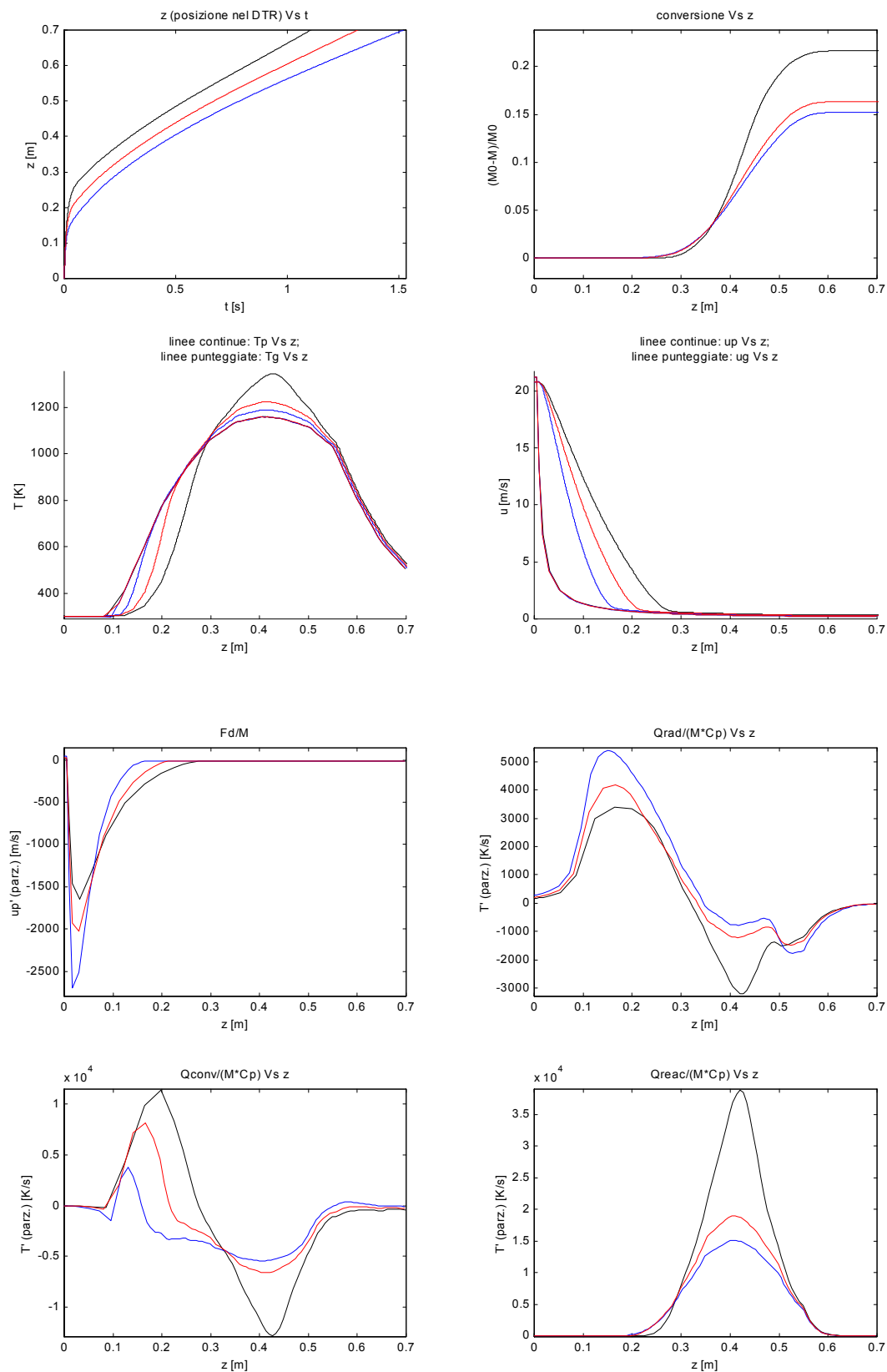


Fig. 4: Effetto della variazione di d_{p0} : $T_R=1173$ K;
 $d_{p0}=100 \mu\text{m}$ (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p=1.128$ s; $u_{p,fin}=0.357$ m/s
 $d_{p0}=80 \mu\text{m}$: rosso; conv.=0.1634; $\tau_p=1.329$ s; $u_{p,fin}=0.304$ m/s
 $d_{p0}=60 \mu\text{m}$: blu; conv.=0.1522; $\tau_p=1.533$ s; $u_{p,fin}=0.255$ m/s

Nella Fig. 5 è evidenziato l'effetto di una variazione della portata di gas di trasporto G_1 .

Le simulazioni sono relative a casi con $G_1=1$ l/m (che funge da caso di riferimento), $G_1=0.6$ l/min μm e $G_1=1.4$ l/m.

La portata di gas di trasporto G_1 è uno dei parametri (insieme al diametro del capillare di iniezione D_t e la lunghezza del tratto non riscaldato in ingresso al reattore Z_{x_1}) che influenzano la velocità iniziale della particella in ingresso al tratto riscaldato del DTR.

Poiché negli esperimenti quello che interessa studiare è il comportamento della particella sottoposta a un rapido riscaldamento e dal momento che il componente decisamente più costoso dell'intera apparecchiatura è il forno, è molto importante che la velocità della particella in ingresso al tratto riscaldato sia la più piccola possibile (in modo da poter usare a parità di performance un forno più piccolo).

Come si vede, infatti, il tempo di permanenza e la conversione delle particelle diminuiscono sensibilmente se la portata di gas di trasporto G_1 aumenta.

Al fine di limitare la velocità di ingresso delle particelle nel tratto riscaldato del DTR, uno dei parametri di progetto più promettenti è Z_{x_1} (lunghezza del tratto non riscaldato all'ingresso del DTR).

La portata del gas di trasporto e il diametro del capillare di iniezione, infatti, non sono parametri che possono essere variati liberamente ma sono vincolati dalla necessità di fungere da veicolo per le particelle.

La lunghezza del tratto di tubo in ingresso al DTR, invece, può essere variata economicamente e non deve sottostare a requisiti tecnologici.

Come si vede anche dalle altre figure, la velocità delle particelle diminuisce molto più rapidamente nel primo tratto del DTR (da 0 a 0.3 m), mentre si può ritenere che a 0.6 m la velocità delle particelle sia ormai quella terminale (data dalla portata di gas).

L'intervallo in cui ci si aspettano i massimi effetti da una variazione di Z_{x_1} è, quindi, l'intervallo $[0, 0.6]$ m. I risultati della simulazione effettuata facendo variare Z_{x_1} in questo intervallo sono riportati nella Fig. 6.

Nella Fig. 7 è riportata la simulazione effettuata facendo variare Z_{x_1} fra 1.2 e 1.8 m per dimostrare come gli effetti della variazione di Z_{x_1} si risentano ancora fra 1.2 e 1.6 m ma anche come un incremento di Z_{x_1} superiore a 1.6 m non produca più alcun risultato (la conversione resta praticamente invariata passando da 1.6 a 1.8 m).

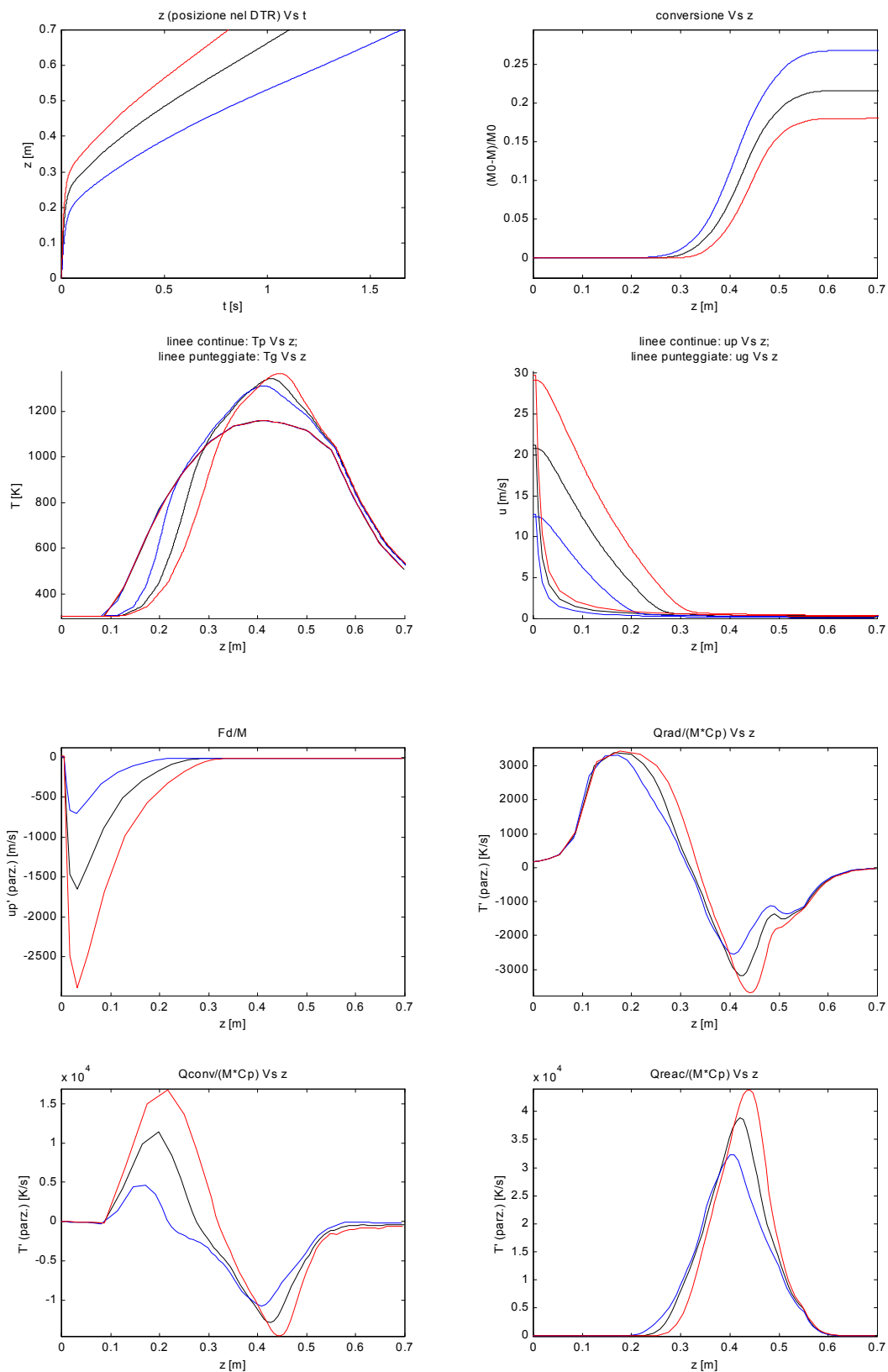


Fig. 5: Effetto della variazione di G_1 : $T_R = 1173$ K;
 $G_1 = 1$ l/min (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p = 1.128$ s; $u_{p,fin} = 0.357$ m/s
 $G_1 = 0.6$ l/min: rosso; conv.=0.2685; $\tau_p = 1.667$ s; $u_{p,fin} = 0.274$ m/s
 $G_1 = 1.4$ l/min: blu; conv.=0.1807; $\tau_p = 0.818$ s; $u_{p,fin} = 0.437$ m/s

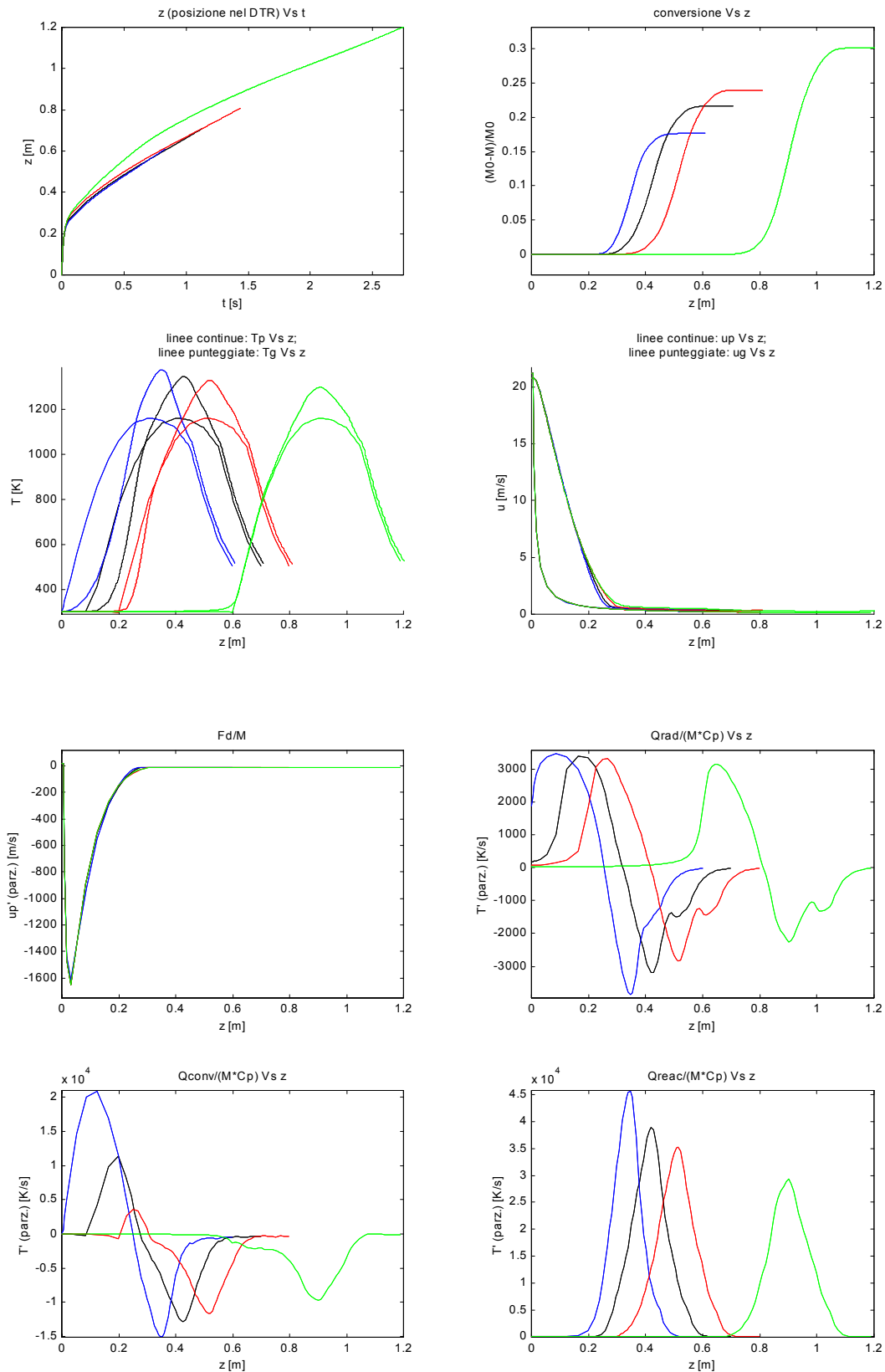


Fig.6: Effetto della variazione di Zx_1 : $T_R=1173$ K;
 $Zx_1=0.1$ m (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p=1.128$; $u_{p,fin}=0.357$ m/s
 $Zx_1=0$ m: blu; conv.=0.1766; $\tau_p=0.832$; $u_{p,fin}=0.394$ m/s
 $Zx_1=0.2$ m: rosso; conv.=0.2398; $\tau_p=1.439$; $u_{p,fin}=0.331$ m/s
 $Zx_1=0.6$ m : verde; conv.=0.3014; $\tau_p=2.748$; $u_{p,fin}=0.265$ m/s

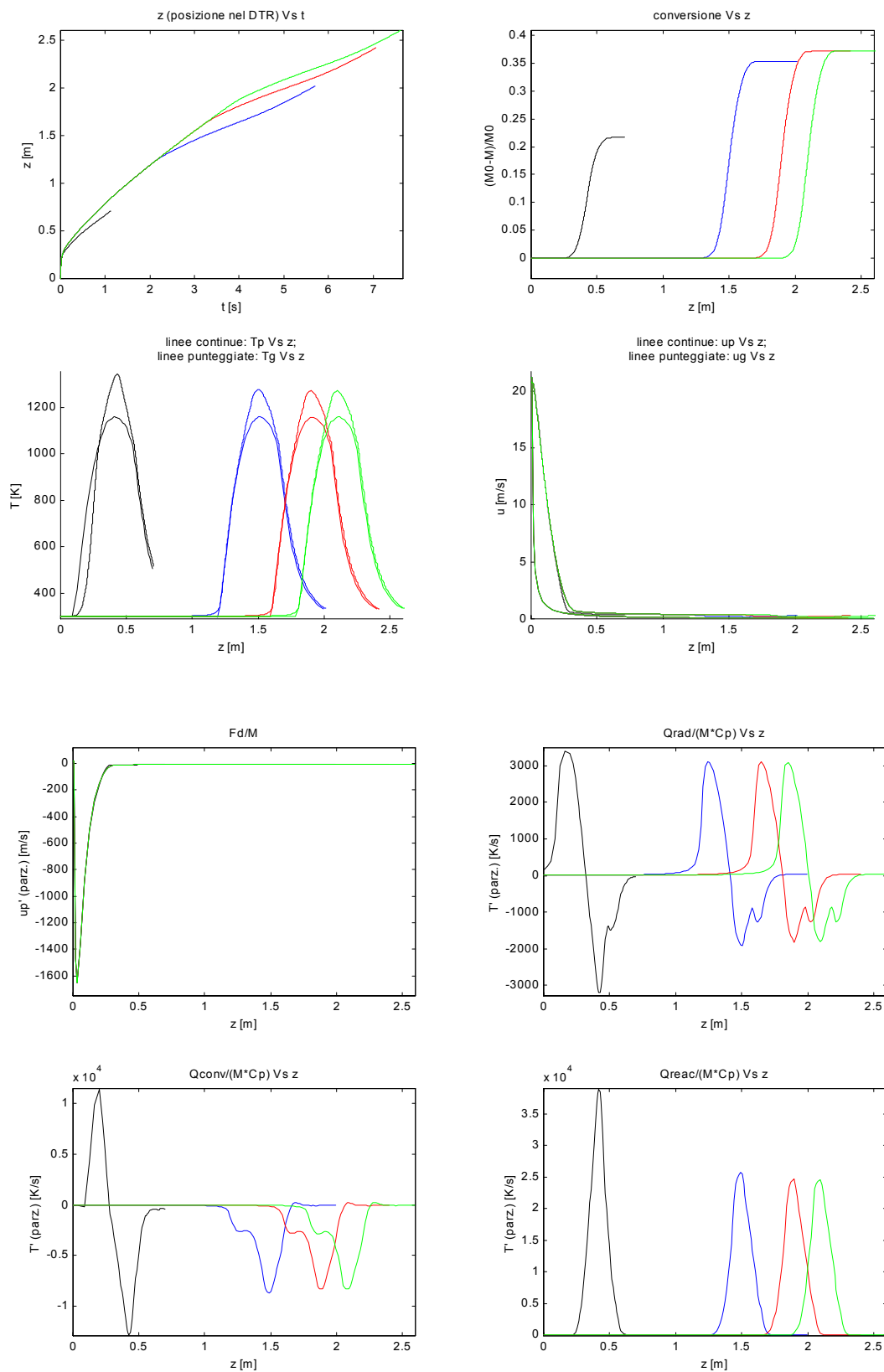


Fig. 7: Effetto della variazione di Zx_1 : $T_R=1173$ K;
 $Zx_1=0.1$ m (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p=1.128$; $u_{p,fin}=0.357$ m/s
 $Zx_1=1.2$ m: blu; conv.=0.3531; $\tau_p=5.704$; $u_{p,fin}=0.263$ m/s
 $Zx_1=1.6$ m: rosso; conv.=0.3717; $\tau_p=7.072$; $u_{p,fin}=0.259$ m/s
 $Zx_1=1.8$ m: verde; conv.=0.3722; $\tau_p=7.67$; $u_{p,fin}=0.259$ m/s

Il parametro di progetto più importante del DTR è, però, la lunghezza del tratto riscaldato Zx_2 .

Come già si è detto, è importante che la lunghezza del tratto riscaldato del DTR sia la più piccola possibile, compatibilmente con le esigenze di performance che a questo si richiedono, visti i costi del forno.

I risultati della simulazione effettuata facendo variare Zx_2 da 0.4 (caso di riferimento) e 0.6 m sono riportati in Fig.8.

Da un raffronto della Fig.6 e della Fig.8 si vede come un aumento di lunghezza di 0.1 m di Zx_2 determini un aumento nella conversione pari a quello che si può ottenere con un allungamento di 0.3 m di Zx_1 e come un aumento di 0.2 m nella lunghezza di Zx_2 determini un aumento di conversione superiore a quello che si può ottenere allungando Zx_1 di 1.6 m.

Nella Fig. 9 sono riportati i risultati ottenuti dalla simulazione in cui viene fatta variare la temperatura di ingresso del gas T_{ing} .

La temperatura di ingresso del gas è uno dei parametri su cui si riponevano più aspettative dal punto di vista della progettazione del DTR: attrezzare il DTR con un preriscaldatore del gas secondario, infatti, non dovrebbe essere un intervento eccessivamente complicato.

Purtroppo, però, il modello prevede un'influenza abbastanza marginale di questo parametro sulla conversione, almeno per quel che riguarda gli esperimenti condotti con carbone Kema in aria.

Nella Fig.10 si può apprezzare l'influenza di una variazione del tenore di O_2 nel gas all'interno del DTR.

Come si vede questo è un parametro che sembra influenzare in maniera significativa la conversione, che passa da 0.2166 con un tenore di O_2 pari a 0.21 (aria) a 0.1115 con un tenore di O_2 pari a 0.12 per finire a 0.0388 con un tenore di O_2 pari a 0.03.

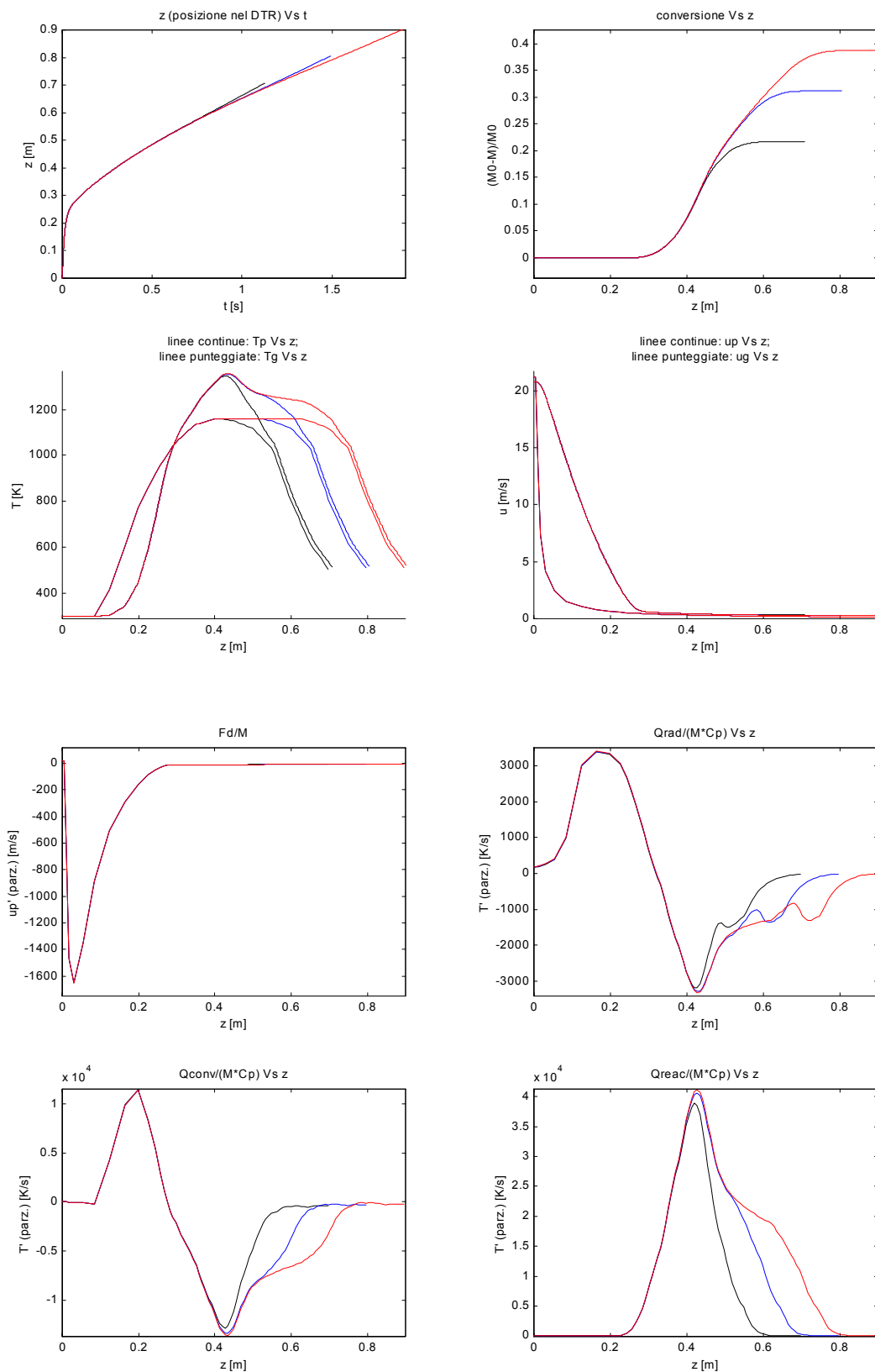


Fig. 8: Effetto della variazione di Zx_2 : $T_R=1173$ K;
 $Zx_2=0.4$ m (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p=1.128$ s; $u_{p,fin}=0.357$ m/s
 $Zx_2=0.5$ m: blu; conv.=0.3116; $\tau_p=1.494$ s; $u_{p,fin}=0.321$ m/s
 $Zx_2=0.6$ m: rosso; conv.=0.3872; $\tau_p=1.909$ s; $u_{p,fin}=0.291$ m/s

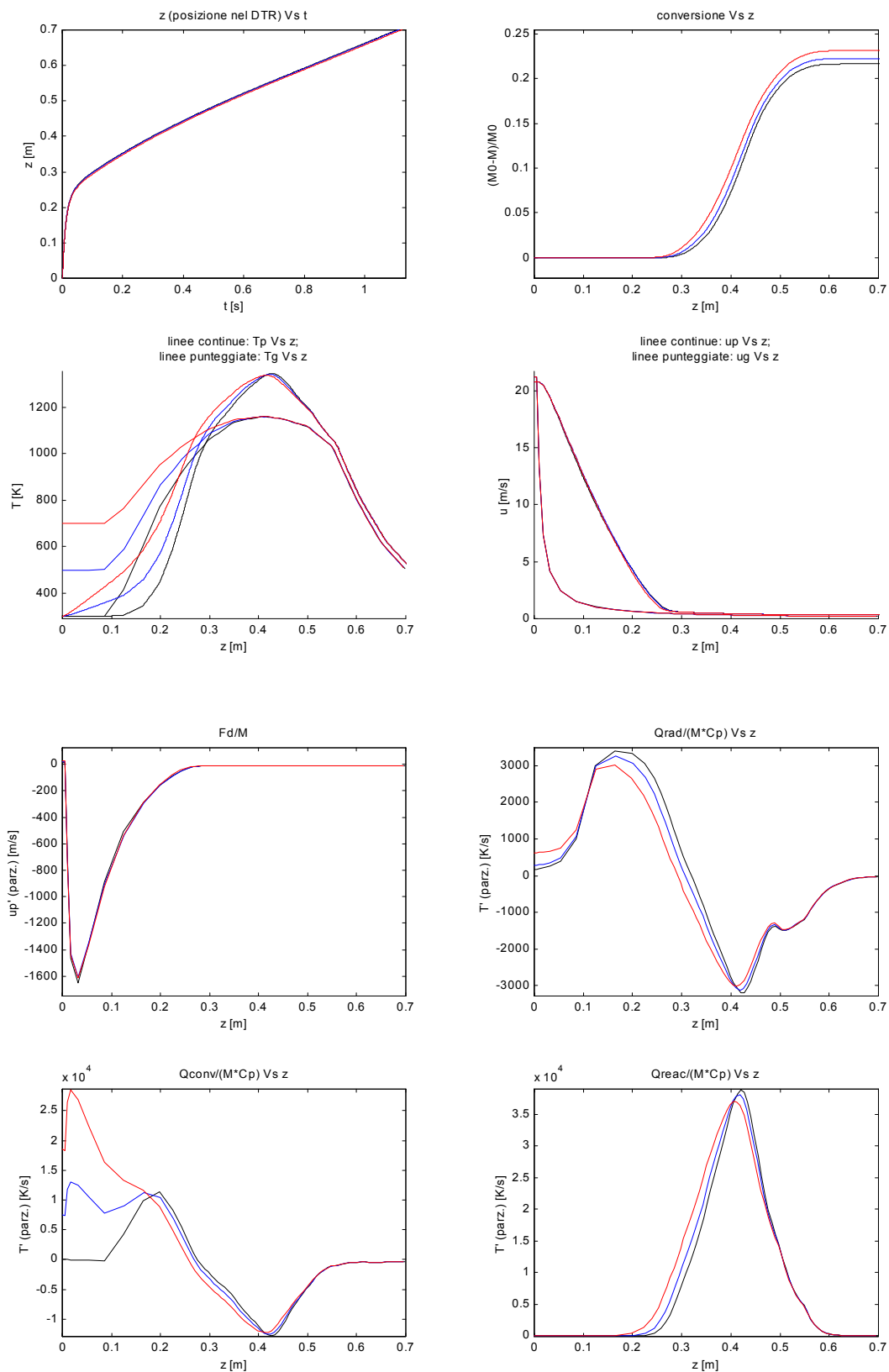


Fig. 9: Effetto della variazione di T_{ing} : $T_R = 1173$ K;
 $T_{ing} = 300$ K (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p = 1.128$ s; $u_{p,fin} = 0.357$ m/s
 $T_{ing} = 500$ K: blu; conv.=0.2227; $\tau_p = 1.124$ s; $u_{p,fin} = 0.356$ m/s
 $T_{ing} = 700$ K: rosso; conv.=0.2315; $\tau_p = 1.136$ s; $u_{p,fin} = 0.355$ m/s

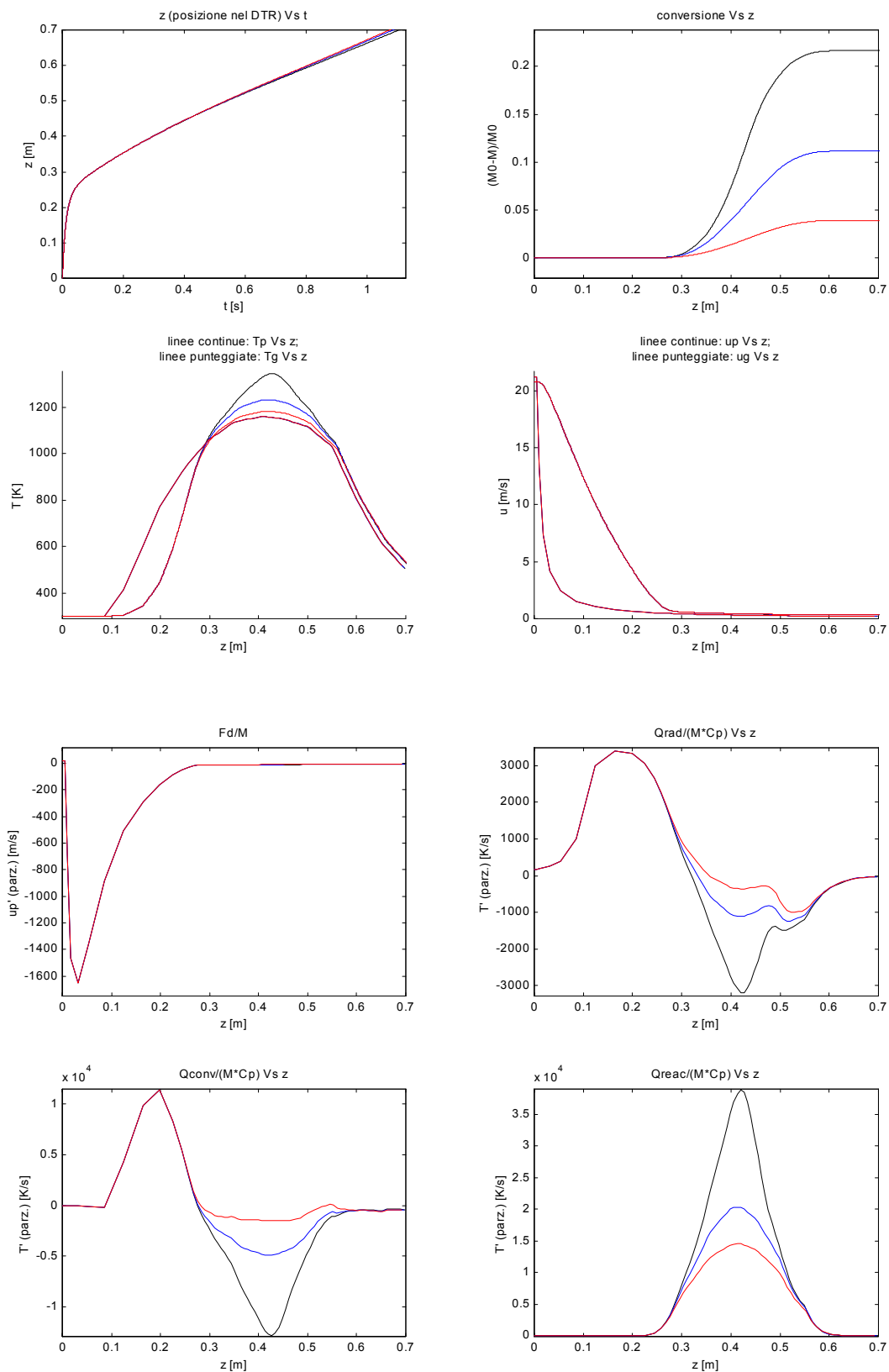


Fig. 10: Effetto della variazione di x_{O_2} : $T_R = 1173$ K;
 $x_{O_2} = 0.21$ (rif): nero; conv.=0.2166; $\tau_p = 1.128$ s; $u_{p,fin} = 0.357$ m/s
 $x_{O_2} = 0.12$: blu; conv.=0.1115; $\tau_p = 1.105$ s; $u_{p,fin} = 0.371$ m/s
 $x_{O_2} = 0.03$: rosso; conv.=0.0388; $\tau_p = 1.081$ s; $u_{p,fin} = 0.379$ m/s